



UNIVERSITA' DI PISA

Facoltà di Ingegneria

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica

**EFFETTO DELL'INVECCHIAMENTO SULLE PROPRIETA'
TERMICHE E MECCANICHE DI
POLI(IDROSSIALCANOATI) PLASTIFICATI**

Relatore:

Prof. Ing. Andrea Lazzeri

Controrelatore:

Ing. Giovanni Polacco

Candidato:

Giuseppe Farris

ANNO ACCADEMICO 2012-2013

INDICE

Introduzione

Il progetto OLIPHA

Obiettivo del lavoro

1. Materiali

I poli(idrossialcanoati)

Il poli(idrossibutirrato)

PEG

TBC

EJ 400

Problematiche del PHB

Soluzioni

Attuali applicazioni

Biodegradabilità

2. Metodi

Preparazione miscele

Estrusione

3. Risultati della analisi meccaniche

PHB+PEG 400

PHB+PEG 1500

PHB+PEG 4000

PHB+TBC

PHB+EJ 400

PHB puro

Confronto risultati

PHA

PHA puro

PHA+TBC

PHA+EJ 400

Confronto risultati

4. Risultati della analisi termiche e morfologiche

Le miscele

I plastificanti

Struttura PHB

Analisi DSC

Analisi SEM

Analisi TGA

5. Conclusioni e sviluppi futuri

Bibliografia

Introduzione

Al giorno d'oggi la quantità di rifiuti prodotti aumenta ogni anno provocando problemi di inquinamento ambientale. La maggior parte delle plastiche attualmente impiegate (in primis polietilene e polipropilene) vengono prodotte a partire da fonti petrolifere e hanno una vastissima applicazione in numerosi campi (automobilistico, medico, imballaggio e agricolo) grazie alla facilità con cui possono essere lavorate che consente di dar loro la forma desiderata e alle buone proprietà meccaniche. Dopo il proprio ciclo di vita, tuttavia, sono difficili da smaltire: la complicata struttura chimica le rende resistenti all'azione dei microorganismi, di radiazioni solari e in generale a tutti gli agenti che possano degradarle.

Valutando le statistiche si può notare come si sia passati dai 70 milioni di tonnellate di plastiche prodotte nel 1960 ai 300 milioni del 2010, con un trend in crescita per i prossimi anni di almeno il 6,5 % (1); i consumi sono concentrati nei paesi più industrializzati dell'Occidente e nei paesi emergenti dell'Oriente (2). Nel totale, tuttavia, la percentuale di plastiche biodegradabili è bassa, facendo reggere nel 1998 una domanda di circa 18 mila tonnellate (Stati Uniti+Europa occidentale+Giappone), per un valore compreso tra 90 e 100 milioni di dollari. Le previsioni di consumo dei polimeri biodegradabili hanno fatto stimare una crescita annua maggiore del 35% nel periodo 1998-2003 (3) che ha raggiunto nel 2009 l'1 % della produzione di plastiche totali con prospettive di grande crescita. Questo grazie all'opinione pubblica ormai attenta agli effetti dei materiali non biodegradabili sull'ambiente e alle politiche di salvaguardia ambientale che cercano di puntare maggiormente sui materiali biodegradabili (3). Fra i polimeri biodegradabili figurano: i polimeri a base di amido, i polilattidi, i polilattoni (fondamentalmente come componenti dei polimeri a base di amido), i poliesteri alifatici/aromatici di policondensazione di un diacido con un diol e i poli(idrossialcanoati).

La maggior parte della plastica post consumo confluisce in discarica ma molte altre vengono abbandonate e possono inquinare l'ambiente e il mare. Un metodo comune di smaltimento consiste nel recupero energetico mediante incenerimento, ma anche questo può essere estremamente dannoso se non gestito accuratamente, in quanto si possono liberare nell'atmosfera sostanze estremamente pericolose come l'acido cloridrico e l'acido cianidrico. Un'altra importante strada di smaltimento del rifiuto plastico si basa sul

riciclo chimico e meccanico, ma questo può non essere semplice in quanto richiede un'efficiente sistema di raccolta e separazione dei materiali plastici e inoltre non tutti i materiali plastici possono essere riciclati. Le proprietà dei materiali riciclati devono rispettare determinate specifiche (a seconda ovviamente delle applicazioni) (4) e sono inferiori alle proprietà dei materiali vergini.

Per tutti questi motivi si stanno cercando di sviluppare dei polimeri biodegradabili cioè materiali che si dissolvono nell'ambiente in un tempo determinato e ragionevole, in particolare per sostituire le plastiche non degradabili in applicazioni mono uso, dove la raccolta e la separazione dal rifiuto organico è difficoltosa e sarebbe troppo costosa per giustificare il riciclo meccanico o chimico. Inoltre è crescente l'interesse per plastiche che possano degradare anche se restassero abbandonate nell'ambiente, infatti la decomposizione può avvenire infatti in acqua, sulla terra o per azione solare.

La sfida è quella di ottenere dei polimeri biodegradabili che abbiano delle proprietà comparabili con quelle dei polimeri derivati dal petrolio in modo da pensare di effettuare una progressiva sostituzione di questi ultimi, per le applicazioni suddette.

Il progetto OLIPHA

In questo contesto si inserisce il progetto OLIPHA che ha l'obiettivo di ottenere biopolimeri (polimeri prodotti da organismi viventi) dalle acque reflue derivanti dai processi di produzione dell'olio d'oliva da utilizzare nella produzione di packaging biodegradabile; i polimeri che si vogliono ottenere sono quelli della famiglia dei poliidrossialcanoati (PHA). Questo progetto ha, quindi, una doppia finalità dando da un lato un valore aggiunto ad un prodotto che avrebbe necessità di trattamenti (e quindi costi) per essere smaltito, , ovvero le acque di vegetazione derivanti dalla produzione di olio di oliva, e dall'altro lato ottenendo un prodotto di valore di valore (PHB, PHAs) per il settore del packaging rinnovabile e riciclabile. La produzione mondiale di acque reflue è nel mondo elevatissima, attestandosi sui 30 bilioni di litri, in maniera particolare in Europa. Tali acque non possono essere utilizzate per irrigazione a causa dell'elevato

contenuto di polifenoli e alla loro acidità, e il loro smaltimento costituisce una problematica per i coltivatori.

Nel presente progetto le acque reflue vengono utilizzate come nutrimento per ciano batteri e microalghe all'interno di un apposito fotobioreattore; i polimeri si accumulano nelle microalghe e quindi, una volta raggiunte determinate dimensioni percentuali di accumulo, vengono estratti; le microalghe selezionate nel progetto, sono state scelte dal Centro de Investigacion Cientifica y Educacion Superior de Ensenada, Messico, partner del progetto. La crescita delle microalghe è programmata in acqua di vegetazione preventivamente privata del contenuto di polifenoli, che rappresentano un valore aggiunto in quanto possono essere venduti come co-prodotto del processo. Dopo la raccolta della biomassa generata dalla crescita delle microalghe, l'acqua residua può essere utilizzata per la ferti-irrigazione, risolvendo quindi il problema dello smaltimento delle acque. La biomassa residua dopo l'estrazione del polimero viene inviata allo smaltimento per digestione anaerobica, con produzione di biogas e quindi al compostaggio.

Si comprende come l'obiettivo principale del progetto sia quello di ottimizzare ogni singolo stadio della produzione di poliidrossialcanoati, in modo da abbassare il costo di produzione globale dei poliidrossialcanoati consentendo quindi di bypassare uno dei motivi che ne limita l'utilizzo. (5)

Obiettivo del lavoro

I poliidrossialcanoati presentano delle proprietà meccaniche abbastanza promettenti promettenti per la loro applicazione in vari settori quali elevate proprietà barriera all'ossigeno e alto valore del modulo elastico ma uno dei limiti principali al loro utilizzo risiede nella elevata fragilità dei materiali prodotti con PHB, anche se uno dei problemi principali è la fragilità. Il presente lavoro ha, nell'ambito del progetto OliPHA, la finalità di cercare di migliorare le proprietà termiche e meccaniche del PHB tramite l'aggiunta di plastificanti. Per pensare di arrivare ad una vasta gamma di applicazioni e quindi ad un'economia di scala, le proprietà del PHB sono troppo limitanti, quindi una riduzione

della fragilità è necessaria. A questo scopo nel presente lavoro i materiali utilizzati sono (oltre al PHB) il polietilenglicol (PEG) di diversi pesi molecolari (400,1500 e 4000), il tributil citrato (TBC) e l'etere di poliglicidil glicerina (EJ 400).

1. Materiali

I poli(idrossialcanoati)

I polimeri della famiglia dei poli(idrossialcanoati) e in maniera particolare il capostipite della famiglia, ovverosia il poli(idrossibutirato) (PHB), negli ultimi anni sono stati ampiamente studiati grazie alle ottime proprietà mostrate. I poli(idrossialcanoati) sono poliesteri sintetizzati da una vasta varietà di batteri gram-positivi e gram-negativi da almeno 75 generi differenti (1). Questi polimeri si accumulano come inclusioni idrofobiche di diametro variabile tra i 0,2 e i 0,5 μm all'interno del citoplasma delle cellule (6) raggiungendo anche il 90 % del peso (a secco) e agendo come riserve di carbonio e quindi di energia (2); questo implica la presenza anche di un enzima necessario alla depolimerizzazione, denominato PhaZ (6).

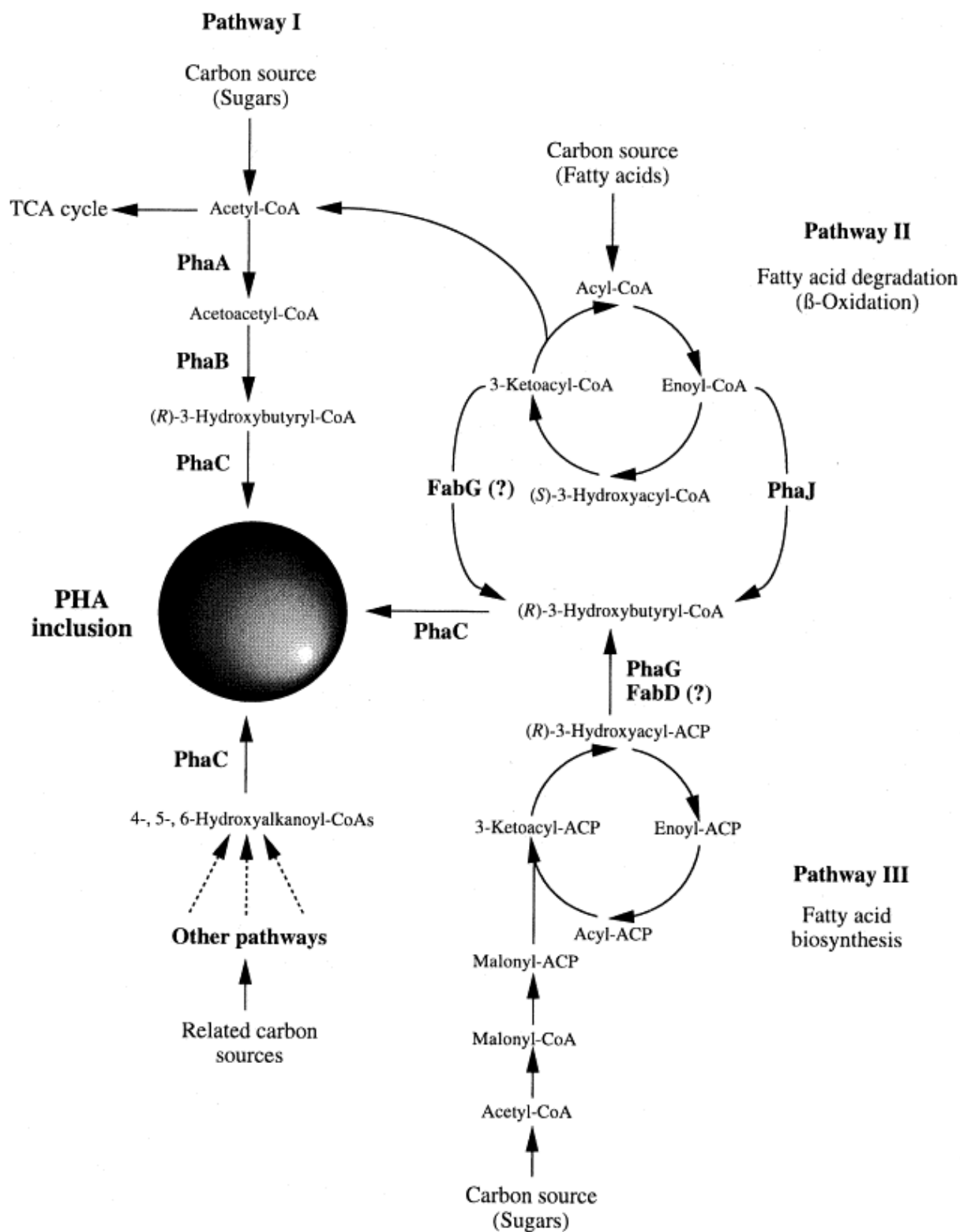


Figura 1. Percorsi metabolici per la formazione dei PHA

Nella sintesi dei PHA sono l'enzima responsabile della polimerizzazione, **PhaC**, e la fonte e la concentrazione del carbonio a stabilire il tipo di poli-idrossialcanoato che si va a formare (6); riveste un ruolo di primaria importanza anche il pH.

I batteri necessari alla biosintesi del PHA possono essere sostanzialmente suddivisi in due gruppi: da un lato la *Ralstonia eutropha* e affini e dall'altro le pseudomonadi; i due tipi di batteri seguono delle vie metaboliche differenti che sono riassunte schematicamente nella figura 1.

Nel meccanismo della *Ralstonia*, che segue il primo percorso, due molecole di acetil-CoA vengono condensate ad acetoacetil-CoA ad opera del β -chetotiolase (PhaA); questo viene poi ridotto dall' NADPH riduttasi (PhaB) nell'(R)-isomero del 3-idrossibutiril-CoA che viene a sua volta polimerizzata dal PhaC. Altri batteri, come il *Rhodospirillum rubrum* o l'*Aeromonas caviae*, presentano degli step differenti ma sostanzialmente i percorsi sono analoghi. Uno dei punti di forza della *Ralstonia* è la possibilità di utilizzare una grande varietà di fonti di carbonio.

Le pseudomonadi, invece, consentono di ottenere una varietà di monomeri di PHA molto più ampia. I batteri di questo gruppo permettono di ottenere il substrato 3-idrossiacetil-CoA a partire dalla degradazione (β ossidazione) di acidi grassi. I prodotti della degradazione vengono convertiti in monomeri che possono essere polimerizzati dal PhaC tramite enzimi specifici che sono l'enol-CoA idratase (PhaJ) e il 3-chetoacil-CoA riduttasi (FabG).

Il terzo percorso riguarda soprattutto PHA di grandi dimensioni (almeno poliidrossidecanoati); in questo percorso il monomero 3-idrossiacil-ACP deriva da acidi grassi e viene convertito dall'enzima noto come PhaG e dal malonil-CoA-ACP transacilase in PHA.

Esistono inoltre altri percorsi alternativi che consentono di ottenere in maniera particolare PHA con 4,5,6 atomi di carbonio.

Attualmente l'*Escherichia coli* è ampiamente impiegato in quanto può utilizzare fonti di carbonio poco costose, garantisce semplicità e basso costo nella purificazione del polimero estratto e, estremamente importante, non possiede l'enzima per depolimerizzare in quanto non è un produttore naturale (quindi non ha neppure quelli necessari alla polimerizzazione) di PHA ma lo diventa grazie all'importazione degli enzimi provenienti da altri batteri.

Da sottolineare che modificando geneticamente i batteri è possibile ottenere direttamente dei copolimeri.

Attualmente la produzione industriale di PHA, a partire dal *R. Eutropha*, avviene tramite due stadi : nel 1° stadio la biomassa è fatta crescere e proliferare in un ambiente ricco di nutrimenti e sorgenti di carbonio e si ha una piccola produzione di PHAs; nel 2° stadio un nutriente essenziale (come N o P) diventa limitante (limitazione trofica esterna) e si accumulano PHAs; un'alternativa al 2° stadio potrebbe essere una limitazione metabolica esterna, in questo caso un gruppo ristretto di microrganismi riuscirebbe a sintetizzare molti PHAs anche durante la loro fase di crescita, cioè durante il 1° stadio. Un'attraente alternativa alle colture microbiche pure per la produzione di PHAs potrebbe essere rappresentata dalle colture miste il cui utilizzo offre molti vantaggi primo tra tutti il notevole risparmio, (4 euro/Kg a fronte di 8 euro/Kg) dovuto al minor costo del substrato (85 % in meno) e degli investimenti (50 % in meno).

Ultimamente stanno riscuotendo un enorme successo i cianobatteri grazie alle numerose applicazioni potenziali che possiedono nelle biotecnologie (9). Numerosi batteri di questa specie sono in grado di accumulare i poli-idrossialcanoati (in maniera particolare PHB) se sottoposti a condizioni in cui sono presenti fonti di carbonio e assenti fonti di azoto; uno dei punti più favorevoli dei cianobatteri è la ridotta richiesta di nutrimento per la crescita e l'accumulo dei PHAs. La maggior parte dei processi sfrutta lo zucchero dall'amido o acidi grassi; un'alternativa molto intrigante è data dalla possibilità di utilizzare direttamente la CO₂ atmosferica come fonte di carbonio (9).

Altre ricerche hanno condotto alla produzione di PHAs da altri tipi di materiale di scarto come rifiuti ortofrutticoli e potature (VAM), amido di patate (AVEBE), inulina, barbabietole da zucchero (CSM), acque di rifiuto derivanti dalla lavorazione della birra e rifiuti organici domestici (OWF) (3).

In questa tesi oltre alle miscele del PHB con i plastificanti, è stata utilizzata una miscela di poli(idrossialcanoati). È stato impiegato un prodotto commerciale della Metabolix chiamato Mirel M4100; è composto per l'84,2 % dal poli(3-idrossibutirrato) e per il restante 15,8 % dal poli(4-idrossibutirrato).

Il poli(idrossibutirrato)

Il PHB fu scoperto nel 1925 dal microbiologo francese Maurice Lemoigne ma le problematiche legate alla lavorabilità e alle proprietà ne hanno per ora ridotto l'impiego in un'economia di larga scala; un'altra questione molto importante è legata al costo: questo è abbastanza elevato anche se tra i componenti della famiglia dei PHA è il minore. (4) Il costo tuttavia dovrebbe essere competitivo anche nei confronti dei polimeri convenzionali; attualmente le plastiche maggiormente diffuse, ovverosia il polietilene e il polipropilene, hanno dei costi che si aggirano su 1 \$ per kg, mentre il PHB ha un costo che si attesta sugli 8 \$ per kg (5).

La formula chimica del PHB è :

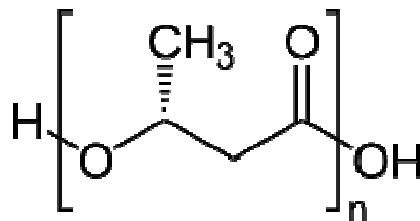


Figura 2. Formula chimica PHB (poli(3-idrossibutirrato))

Il PHB è un polimero termoplastico completamente biodegradabile, parzialmente cristallino caratterizzato da un'alta temperatura di fusione e un elevato grado di cristallinità; è perfettamente isotattico e non contiene ramificazioni laterali; è poi piezoelettico e otticamente attivo (1). In termini di proprietà meccaniche è rigido e fragile con una deformazione a rottura che arriva a circa il 3% (5); il problema più grande che lo riguarda è l'aumento di cristallinità a temperatura ambiente che determina un incremento di fragilità. Ha buone proprietà di barriera come il PET e il PVC (6) e il PP (7), in maniera particolare ha migliori proprietà di barriera nei confronti dell'ossigeno rispetto al PP e al PET ma peggiori nei confronti dell'acqua rispetto al PP con una buona resistenza alla solubilità di acqua (7).

Il PHB generalmente presente in commercio ha un peso molecolare medio viscosimetrico che varia tra 1×10^4 e 3×10^6 g/mol con un indice di polidispersività di circa 2 (9), una temperatura di transizione vetrosa (T_g) di 4 °C (10)- 5 °C (6) e una temperatura di fusione che si va da 173 °C (7) a 175 °C (2) fino a 180 °C (10), con un grado di cristallinità che varia

tra il 55 e l'80 %. Le densità della fase amorfa e della fase cristallina sono rispettivamente 1,18 e 1,26 g/cm³ (10).

Il PHB è stato acquistato dalla Biomer ed è caratterizzato da una T_g di 1 °C e una temperatura di fusione di 178 °C.

Le proprietà del PHB non sono eccellenti e per questo si cerca di creare delle miscele con altri composti (biodegradabili e non) in modo da migliorarle e consentirne un più largo impiego. Il meccanismo della miscibilità è complesso da un punto di vista termodinamico; in letteratura sono presenti numerosi studi relativi a miscele del PHB con numerosi composti.

PEG

Il poli etilene glicole è un polimero (noto anche con la sigla PEG) ottenuto per polimerizzazione anionica dell'ossido di etilene; è un polimero lineare, privo di effetti tossici e molto solubile in acqua e nei comuni solventi organici. Tutti i PEG sono stati acquistati dalla Sigma Aldrich (numero CAS 25322-68-3) e hanno un peso molecolare rispettivamente di 400, 1500 e 4000 gr/mol.

I gruppi idrossilici terminali consentono di introdurre nella molecola del PEG una grande varietà di gruppi funzionali. In letteratura sono presenti numerosi studi relativi a miscele del PHB con il PEG (6) (8) (16). Il PEG 400 è a temperatura ambiente allo stato liquido, mentre i PEG 1500 e 4000 si presentano allo stato solido sotto forma di granuli.

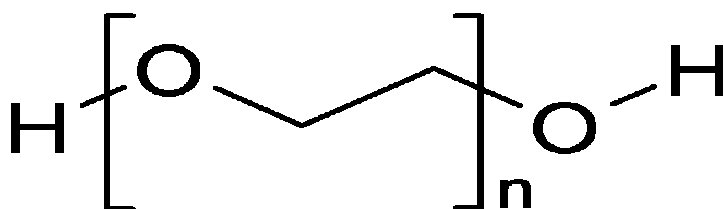


Figura 3. Formula chimica del PEG

TBC

Il tributil citrato (numero CAS 77-94-1) è stato acquistato dalla Sigma Aldrich, peso molecolare 360, 44 gr/mol e densità 1,043 gr/mL.

Viene utilizzato come solvente o plastificante soprattutto per il PVC e i suoi copolimeri. Mostra un'ottima biodegradabilità e viene ampiamente impiegato sia nell'industria dei cosmetici, come contenitore, che per le applicazioni in contatto con i prodotti alimentari; è particolarmente resistente al calore.

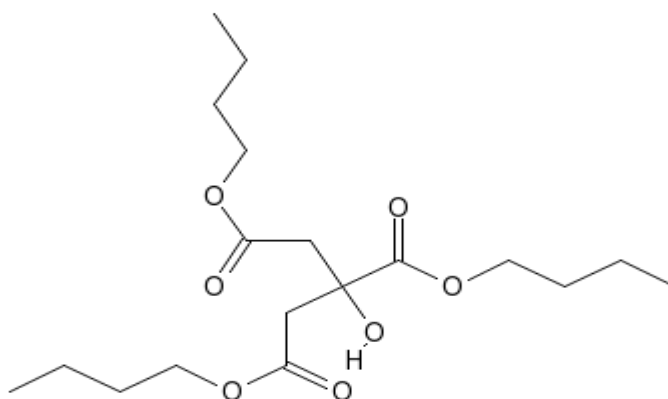


Figura 4. Formula chimica del tributil citrato

EJ 400

Il polipropilen glicol diglicil etere (numero CAS 26142-30-3) noto con sigla EJ 400 è un prodotto commerciale che è stato acquistato dalla JSI Co. (Corea); è una resina epossidata derivante dalla reazione tra l'epicloridina e il glicol polipropilenico. È flessibile e ha una bassa viscosità ed è compatibile con varie resine. L'aggiunta dell'EJ migliora in maniera particolare la resistenza all'acqua, la resistenza termica, l'adesione e le proprietà meccaniche (in maniera particolare la flessibilità).

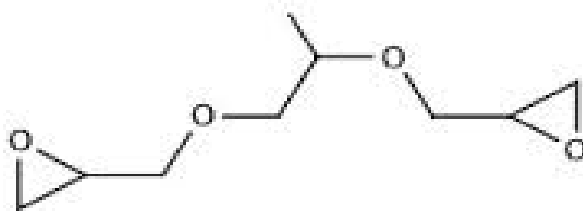


Figura 5. Formula chimica del polipropilen glicol diglicil etere

Problematiche del PHB

Il PHB presenta una serie di aspetti negativi che ne limitano notevolmente l'impiego. Oltre al problema del costo precedentemente menzionato, il PHB a temperatura ambiente si trova vicino alla temperatura di transizione vetrosa. Subisce poi un processo di progressivo infragilimento nel tempo testimoniato dalla variazione delle proprietà meccaniche; le spiegazioni che sono state date a questo fenomeno sono varie: da un lato è stato supposto che il tempo necessario al raffreddamento non sia sufficiente al processo di cristallizzazione (2) e pertanto avvenga una cristallizzazione secondaria che incrementa il grado globale di cristallinità (4) e porta alla formazione di nuove lamelle nelle regioni amorfe limitando mobilità e flessibilità e aumentando quindi la fragilità; altri studi invece hanno cercato nell'invecchiamento fisico della fase amorfa le ragioni della variazione di comportamento (11). Un contributo certo alla fragilità è legato alla presenza di una porzione amorfa rigida, nota come RAF, in contrapposizione a quella mobile, la MAF, che essendo a temperatura ambiente in uno stato vetrificato è caratterizzata da una scarsa mobilità (9) (10) (11); questa situazione è stata riscontrata in numerosi polimeri semicristallini tra cui il policarbonato e il polipropilene sindiotattico (18).

Un ulteriore problema è legato alla bassa densità di nucleazione che determina la formazione di sferoliti di grandi dimensioni i quali sono maggiormente soggetti alla presenza di cricche che propagandosi portano alla rottura del materiale (5) (7).

Un altro aspetto molto importante è la degradazione termica che avviene a temperature molto vicine a quella di fusione, comportando enormi difficoltà nella lavorazione, che avrebbero conseguenze estremamente negative nelle caratteristiche dei materiali e

quindi nella proprietà meccaniche (4) (9); la degradazione, infatti, porta alla scissione delle catene con formazione di prodotti olefinici e acidi carbossilici. (4)

Soluzioni

Per cercare di rendere utilizzabile il materiale vengono percorse differenti strade che cercano di intervenire sui punti critici:

- l'aggiunta di agenti nucleanti permette la diminuzione del numero di sferuliti di grandi dimensioni incrementando la velocità di cristallizzazione; gli agenti nucleanti sono piccole particelle cristalline che vengono disperse nel cristallo rimanendo solide e favorendo la formazione del cristallo intorno ad esse; è stato ampiamente evidenziato come le dimensioni e il numero di strutture cristalline influenzino lo sforzo all'impatto e la deformazione a rottura in maniera inversamente proporzionale. (7)
- l'aggiunta di plastificanti (se ne parlerà in maniera più estesa nel prossimo capitolo) consente di ridurre la temperatura di transizione vetrosa aumentando la mobilità delle catene (quindi migliorando anche la lavorabilità) e migliorare le proprietà meccaniche incrementando flessibilità e tenacità. (4)
- l'aggiunta di lubrificanti consente di abbassare la temperatura di lavorazione riducendo i rischi di degradazione termica (in parte questo obiettivo viene raggiunto anche dai plastificanti).
- la formazione di miscele con altri polimeri per formare blend o copolimeri.
- un trattamento di ricottura.

Da un punto di vista termodinamico la miscibilità di differenti polimeri è estremamente complessa anche se possono essere ottenuti buoni risultati anche con blend immiscibili e sistemi multifase separati. (15)

In letteratura sono presenti numerosi riferimenti a blend miscili del PHB: polietilenglicol (4) (6) (16), polivinilidenfluoruro (5), polivinilacetato (5), polimetilmetacrilato (5), polivinilfenolo (5), glicerolo (4), olio di soia epossidato (4), trietil citrato (4), acetil tributil citrato (4). PHB è poi parzialmente miscibile con la gomma polietilene-polipropilene (5), il

copolimero etilene-vinilacetato (5), l'acido poli-lattico (5), poliidrossivalerato (5), policaprolattone (5). PHB è inoltre miscibile con polisaccaridi come la cellulose o derivati dell'amido (5). E' invece immiscibile con il polivinilcloruro (5), l'acrilonitrile-butadiene-stirene (5), il polistirene (5), l'acrilonitrile-stirene (5), il polietilene e il polipropilene (5).

Attuali applicazioni

Le problematiche precedentemente elencate hanno ovviamente ridotti l'utilizzo del PHB (ma il discorso può essere tranquillamente esteso a tutti i componenti della famiglia dei poliidrossialcanoati) anche se le applicazioni sono potenzialmente molto elevate. Gli impieghi maggiori riguardano il settore medico, in quanto il PHB è un polimero bio compatibile, ma forte interesse si sta sviluppando nel settore del packaging e quindi nella produzione di sacchetti, contenitori e rivestimenti; l'utilizzo è stato ampliato anche ad articoli usa e getta come rasoi, pannolini, prodotti per l'igiene, contenitori per cosmetici e shampì. (1)

Oltre a queste funzioni come materiale plastico il PHB può essere impiegato nella sintesi chimica di prodotti otticamente attivi come precursore chirale. (1)

È molto impiegato come contenitore biodegradabile per medicine, ormoni, insetticidi, erbicidi. (1)

Può essere addirittura impiegato nell'ambiente medico e farmaceutico nella stimolazione della crescita delle ossa (grazie alle sue proprietà piezoelettriche) o come terapia per la cura di varie malattie ma anche per effettuare le suture in chirurgia o nei contenitori di sangue. (1)

Si può affermare che la riduzione dei costi in concomitanza col miglioramento delle proprietà meccaniche possano sicuramente ampliare ulteriormente il mercato di questi prodotti.

Biodegradabilità

Come già detto in precedenza, uno delle proprietà principali del PHB, che lo contraddistingue dai derivati del petrolio, è la sua biodegradabilità; è infatti completamente biodegradabile nella terra e nei fiumi (8). Nel valutare la biodegradabilità occorre tenere in considerazione una grande quantità di fattori tra cui la linearità delle catene (catene lineari sono più semplici da degradare rispetto a quelle ramificate) (7), l'area superficiale esposta al contatto, l'umidità, la temperatura, il pH, il peso molecolare e molto importanti sono la composizione (cioè la purezza del PHB) e il grado di cristallinità, la dimensione dei cristalli e la temperatura di transizione vetrosa (1). La biodegradazione avviene tramite dei microorganismi che rompono le catene mediante l'enzima PHB depolimerase. In condizioni aerobiche si ottengono anidride carbonica e acqua, mentre in condizioni anaerobiche si producono sempre anidride carbonica e in più metano.

La miscelazione del PHB con altre sostanze comporta variazioni anche dal punto di vista della biodegradabilità e numerosi studi sono stati fatti a riguardo: in generale si evince che se il grado di cristallinità del blend è inferiore a quello del PHB puro la velocità di degradazione è superiore in quanto le regioni amorfe vengono attaccate più facilmente rispetto a quelle cristalline (4). Questo è confermato da varie evidenze sperimentali come l'aggiunta di PEG o anche PHB a basso peso molecolare (che funge sostanzialmente da plasticizzante): il grado di cristallinità globale è diminuito come il tempo necessario alla degradazione. Tuttavia occorre sottolineare che l'aggiunta del PEG comporta l'aggiunta di gruppi polari che promuovono l'interazione con le molecole di acqua nell'idrolisi che precede la biodegradazione.

Sono stati effettuati numerosi studi di biodegradabilità in differenti mezzi: acqua, compost, terra e aria; i risultati migliori, in termini di minor tempo necessario alla biodegradazione, sono stati ottenuti in acqua e nel compost. (7)

2.

Metodi

Preparazione miscele

Dopo questa introduzione che ha permesso di dare una visione generale alle problematiche e al contesto della tesi, si può parlare della tesi in sè. Il PHB utilizzato è una polvere di colore bianco molto fine ed è stato miscelato con i plastificanti dove essere stato riscaldato a 80 °C ed essiccato per 24 ore (per scongiurare la presenza di acqua). La miscelazione è avvenuta mediante un estrusore.

Di seguito sono riportate le miscele che sono state studiate:

Nomi	PHB % wt	PEG 400 % wt	PEG 1500 % wt	PEG 4000 % wt	TBC % wt	EJ 400 % wt
Blend 1	90	10	-	-	-	-
Blend 2	85	15	-	-	-	-
Blend 3	80	20	-	-	-	-
Blend 4	90	-	10	-	-	-
Blend 5	85	-	15	-	-	-
Blend 6	80	-	20	-	-	-
Blend 7	90	-	-	10	-	-
Blend 8	85	-	-	15	-	-
Blend 9	80	-	-	20	-	-
Blend 10	90	-	-	-	10	-
Blend 11	85	-	-	-	15	-
Blend 12	80	-	-	-	20	-
Blend 13	90	-	-	-	-	10
Blend 14	85	-	-	-	-	15
Blend 15	80	-	-	-	-	20

Tabella 1. Elenco dei blends di PHB studiati.

Sono stati inoltre studiati dei blend in cui sono stati miscelati alla stessa maniera due dei plastificanti precedentemente menzionati, nella fattispecie TBC e EJ 400, con una miscela di poliidrossialcanoati che verrà chiamata genericamente PHA. I risultati ottenuti sono stati, relativamente alle prove meccaniche, nettamente migliori rispetto al solo PHB; questo ha portato a pensare che nella miscela di partenza di poliidrossialcanoati fossero già presenti dei plastificanti che consentono una più semplice lavorabilità e pellettizzazione del materiale. In realtà questo studio effettuato su una miscela e non sul

solo PHB è importante in quanto è chiaro che i batteri vengono scelti e i reattori (i fotobioreattori precedentemente menzionati) costruiti in modo da ottenere selettivamente il polimero richiesto, ma ottenere un PHB puro al 100% non è semplice; pertanto questa è una situazione che per certi aspetti si può avvicinare alla realtà.

Contrariamente al PHB che è in polvere, il PHA impiegato è sotto forma di pellet (motivo in più per pensare che siano presenti plastificanti) e le modalità di formazione delle miscele è analoga a quella utilizzata per il PHB.

Di seguito vengono riportati i blend del PHA studiati:

Nomi	PHA % wt	TBC % wt	EJ 400 % wt
Blend 16	95	5	-
Blend 17	90	10	-
Blend 18	85	15	-
Blend 19	80	20	-
Blend 20	95	-	5
Blend 21	90	-	10
Blend 22	85	-	15
Blend 23	80	-	20

Tabella 2. Elenco dei blends di PHA studiati.

Estrusione

I blend sono stati fatti tramite un estrusore bivate di piccole dimensioni (i principi di funzionamento degli estrusori piccoli o grandi sono tuttavia i medesimi); l'obiettivo di questa tesi consiste nell'individuare una più miscele che permettano di migliorare le proprietà dei materiali di partenza pertanto può essere considerato una sorta di lavoro di screening tra le varie miscele con la speranza di trovarne una con cui pensare di effettuare una produzione su più vasta scala.

L'estrusore consente di fondere il materiale in modo da poterlo ottenere (tramite apposita filiera) nella forma e dimensioni richieste: film, tubi, cavi, profilati. Una volta introdotto il materiale all'interno del cilindro tramite una tramoggia di carico, la fusione avviene mediante l'azione combinata del calore del cilindro accoppiato a quello generato dal movimento della o delle viti (in questo caso delle viti) che possono ruotare nello

stesso senso o in senso opposto; l'azione delle vite è fondamentale in quanto consente anche l'avanzamento del materiale anche grazie al restringimento del cilindro.

Gli estrusori, in generale, vengono differenziati in base al diametro della vite (da 20 a 300 mm), dal rapporto lunghezza/diametro della vite (da 20 a 35), dal rapporto di compressione (da 2 a 3,5) e dalla potenzialità. (17)

Il materiale fuso viene accumulato nell'ulteriore cilindro che consente lo stampaggio; si possono così ottenere i provini necessari ad effettuare le prove meccaniche e termiche.

I parametri più importanti nell'estrusione e nello stampaggio sono di seguito riportati:

- la temperatura dell'estrusore è di 176 °C per i blend del PHB tranne che per i blend 7-13-14-15 in cui la temperatura si abbassa a 170 °C; per i blend del PHA la temperatura utilizzata è di 170 °C;
- le rotazioni delle vite sono 90 rpm/min;
- il tempo del cycle, ovvero il tempo di residenza del materiale rimane all'interno dell'estrusore, è di 2 minuti per i blend 13-14-15 mentre 1 min per tutti gli altri, compresi i blend del PHA;
- la temperatura della camera di raccolta del fuso è uguale a quella dell'estrusore;
- la pressione dello stampaggio è di 270 bar per i blend del PHB e di 210 bar per i blend del PHA;
- il tempo dello stampaggio è di 5 secondi.



Figura 6. Thermo Haake MiniLab



Figura 7. Thermo Scientific HAAKE MiniJet II

Nelle figure 5 e 6 sono mostrati gli apparecchi utilizzati per la preparazione delle miscele. Nella figura 5 si può notare la presenza delle due viti, mentre nella figura 6 il pistone necessario alla spinta del polimero fuso che si trova all'interno del cilindro.

3. Risultati della analisi meccaniche

I campioni delle varie miscele, conservati sotto vuoto, sono stati testati a trazione in modo da valutarne il modulo elastico (di Young), lo sforzo a rottura e la deformazione a rottura; per alcuni blend è stato possibile individuare anche lo sforzo e la deformazione allo snervamento.

Le prove sono state effettuate utilizzando una macchina INSTRON 5500 R impiegando una cella di carico di 1000 Newton e una velocità di 10 millimetri al minuto.

L'analisi è stata condotta per i primi 18 blends fino a 60 giorni dalla produzione, , mentre per i restanti l'analisi è stata condotta fino a 30 giorni dalla produzione. Per ogni campione studiato sono stati testati almeno sei provini dei campioni, a temperatura ambiente, i risultati riportati sono stati ottenuti mediando i risultati dei provini replicati.

La definizione della deformazione a rottura è:

$$\varepsilon = \frac{L2 - L1}{L1}$$

ε : deformazione

L2: lunghezza finale

L1: lunghezza iniziale

La definizione dello sforzo a rottura è:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

σ : sforzo

F: forza

A: sezione

Il modulo elastico consente di correlare lo sforzo e la deformazione tramite la seguente formula:

$$\sigma = E * \varepsilon$$

E: modulo di Young

Risulta chiaro quindi che un incremento del modulo elastico comporti una maggiore rigidità in quanto a parità di sforzo a rottura la deformazione risulta essere più piccola.

PHB+PEG 400

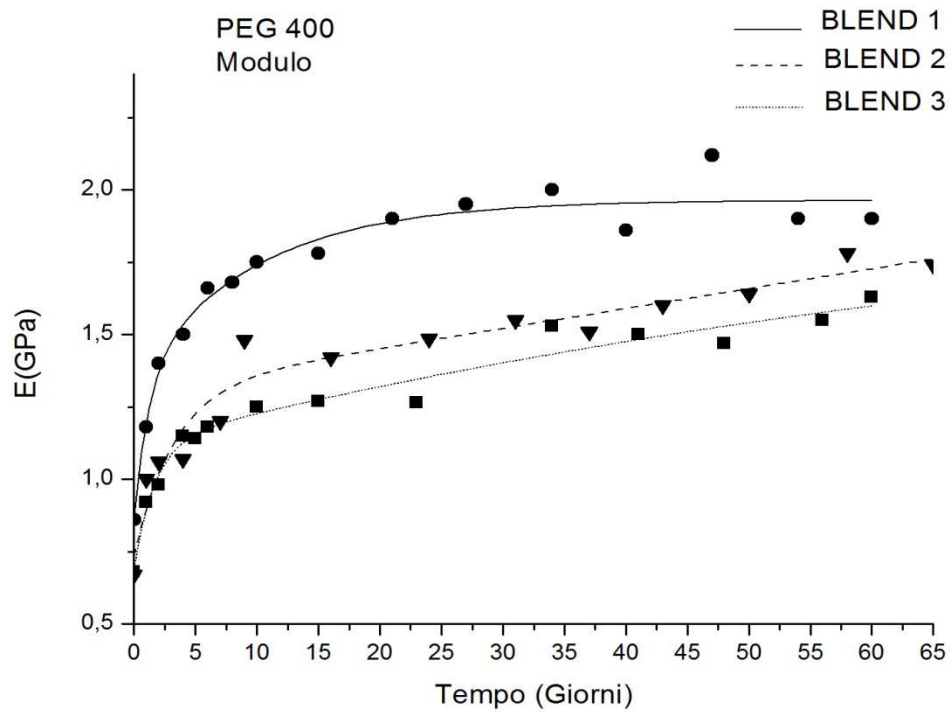


Figura 8. Variazione del modulo nel tempo dei blend 1, 2 e 3.

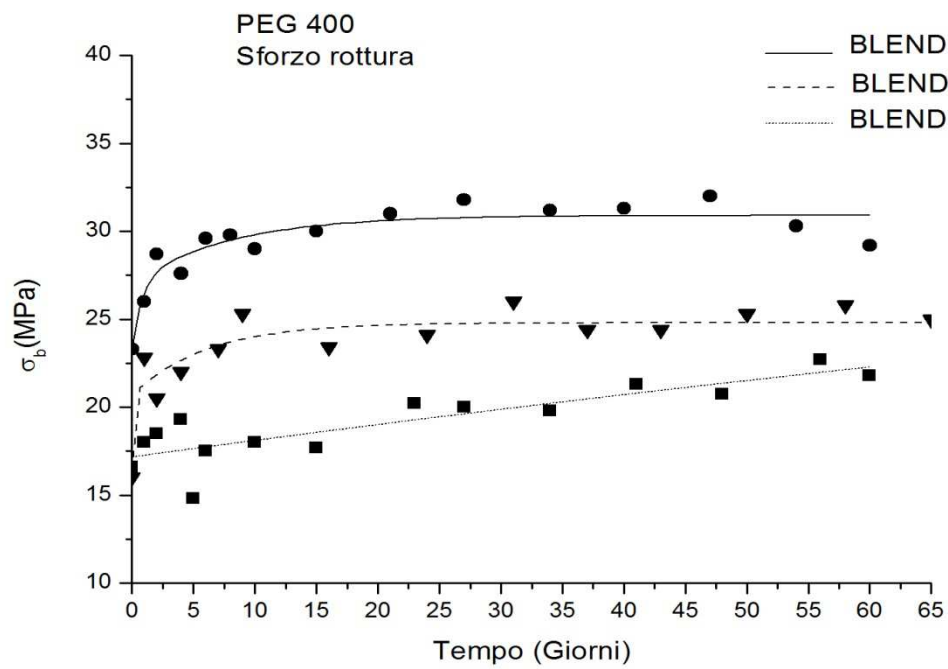


Figura 9. Variazione dello sforzo a rottura nel tempo dei blend 1, 2 e 3

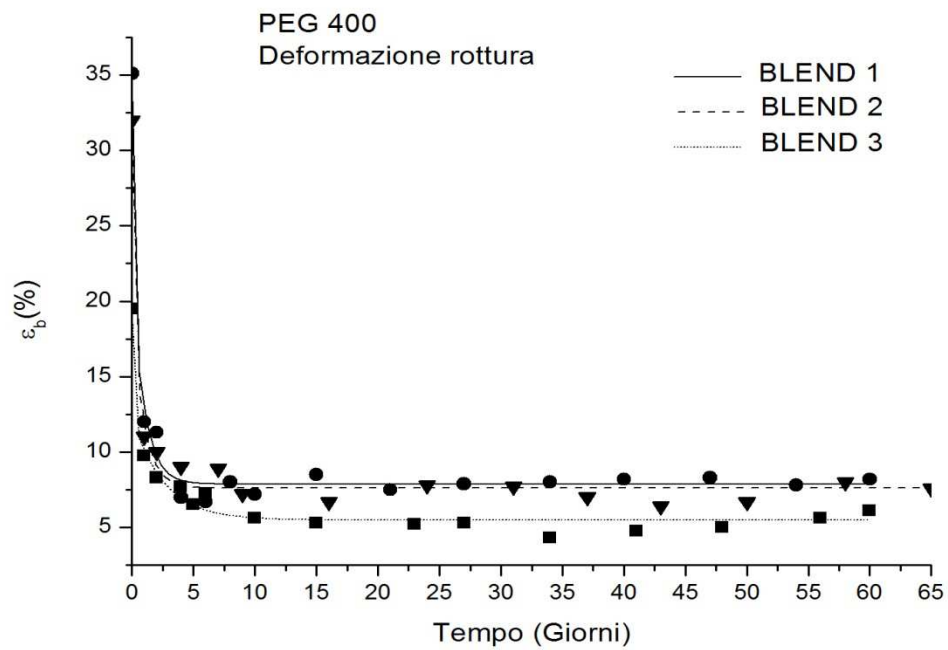


Figura 10. Variazione della deformazione a rottura nel tempo dei blend 1,2 e 3.

Dall'analisi dei grafici si evince come i blend subiscano un infragilimento nel tempo che si esprime in un incremento del modulo e del carico a rottura e una diminuzione della deformazione a rottura.

Come ci si poteva aspettare il blend 1 (che possiede la quantità minore di plastificante) è caratterizzato da modulo e carico a rottura superiori rispetto ai blend 2 e 3; tuttavia è anche quello che mostra l'allungamento a rottura maggiore. Si può, di conseguenza, supporre che la miscela PHB+PEG 400 abbia un picco di solubilità al 10% (di PEG) o comunque ad una composizione inferiore al 10 %; una quantità superiore di plastificante peggiora le proprietà meccaniche dei blend.

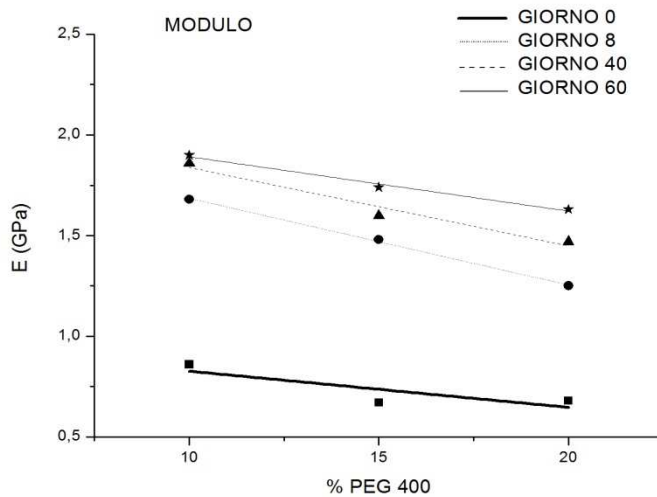


Figura 11. Variazione del modulo al variare della concentrazione del PEG 400.

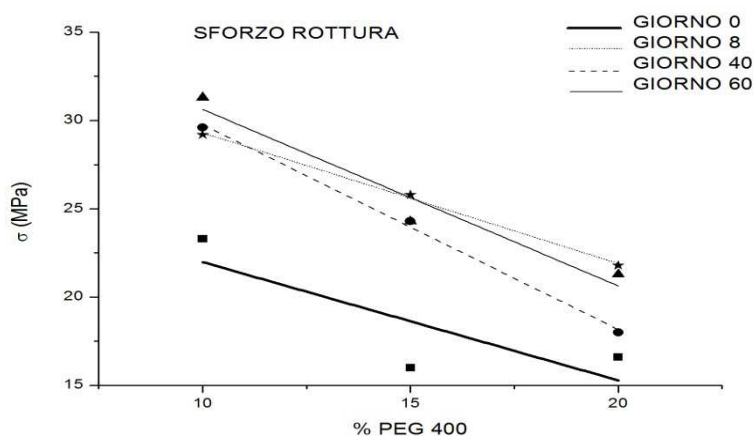


Figura 12. Variazione dello sforzo a rottura al variare della concentrazione del PEG 400.

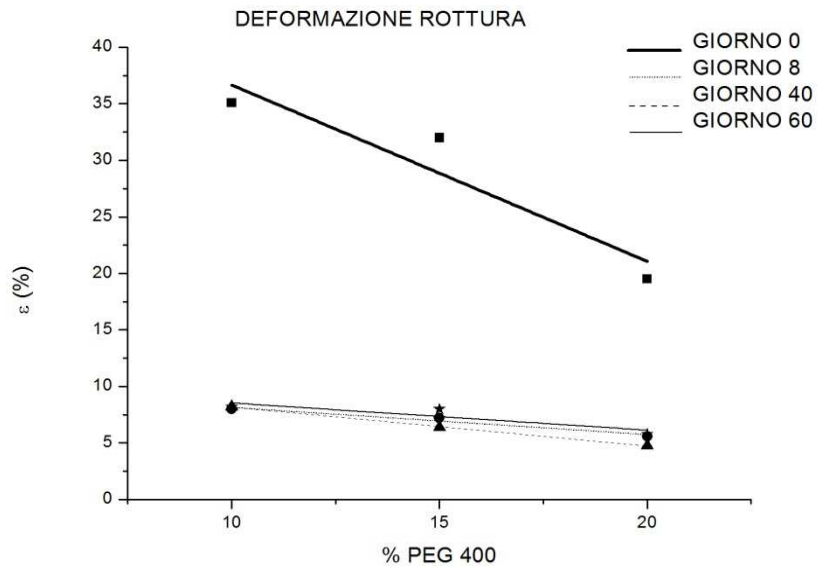


Figura 13. Variazione della deformazione a rottura al variare della concentrazione del PEG 400.

Dalle figure 11, 12 e 13 si può notare che i dati relativi a modulo, sforzo ed allungamento a rottura valutati variando la composizione del plastificante hanno un andamento estremamente regolare al variare dei giorni. Per quanto riguarda il modulo e lo sforzo a rottura possono essere rappresentati molto bene da rette; per quanto concerne, invece, l'allungamento a rottura al giorno 0 il valore del blend 1 e 2 è molto vicino, mentre negli altri giorni viene rispettata una grande linearità con valori della deformazione tuttavia molto vicini tra loro.

Tempo (Giorni)	Modulo (GPa)	Deviaz standard	Var (%)	Sforzo (MPa)	Deviaz standard	Var (%)	Deform (%)	Deviaz standard	Var (%)
0	0,86	0,07	0	23,3	1,26	0	35,1	7,12	0
1	1,18	0,1	37,2093	26	1,1	11,588	12	1,5	65,812
2	1,4	0,2	62,7907	28,7	1,8	23,176	11,3	2,1	67,8063
4	1,5	0,06	74,4186	27,6	1,47	18,4549	7	1,34	80,057
6	1,66	0,15	93,0233	29,6	1,76	27,0386	6,7	1,06	80,9117
8	1,68	0,09	95,3488	29,8	1,63	27,897	8	1,66	77,208
10	1,75	0,12	103,488	29	1,21	24,4635	7,2	1,12	79,4872
15	1,78	0,13	106,977	30	2,9	28,7554	8,5	1,53	75,7835
21	1,9	0,1	120,93	31	1,36	33,0472	7,5	1,14	78,6325
27	1,95	0,25	126,744	31,8	2,02	36,4807	7,9	1,49	77,4929
34	2	0,08	132,558	31,2	1,98	33,9056	8	1,36	77,208
40	1,86	0,24	116,279	31,3	1,21	34,3348	8,2	0,78	76,6382
47	2,12	0,19	146,512	32	0,84	37,3391	8,3	1,48	76,3533
54	1,9	0,11	120,93	30,3	2,8	30,0429	7,8	0,81	77,7778
60	1,9	0,15	120,93	29,2	1,3	25,3219	8,2	1,89	76,6382

Tabella 3. Riepilogo dei risultati e della variazione percentuale delle proprietà meccaniche per il blend 1.

Nell'arco dei sessanta giorni dalla produzione in cui il blend è stato analizzato si può ravvisare un incremento del modulo significativo (più del 100%) ma graduale analogamente al carico a rottura che, tuttavia, ha avuto un aumento più moderato (massimo del 34%). L'allungamento a rottura si è mantenuto su valori abbastanza buoni con una variazione non eccessiva ma concentrata nel primo giorno; si pensi che nel primo giorno l'allungamento è variato del 65,8% rispetto al giorno 0, per poi variare globalmente di un altro 12% arrivando quindi ad una diminuzione complessiva del 77%.

Tempo (Giorni)	Modulo (GPa)	Deviaz standard	Var (%)	Sforzo (MPa)	Deviaz standard	Var (%)	Deform (%)	Deviaz standard	Var (%)
0	0,67	0,05	0	16	4,9	0	32	11,8	0
1	1	0,045	49,2537	22,8	0,98	42,5	11	3,3	65,625
2	1,06	0,13	58,209	20,5	1,64	28,125	10	0,65	68,75
4	1,07	0,07	59,7015	22	1,6	37,5	9	1,43	71,875
7	1,2	0,055	79,1045	23,3	3,2	45,625	8,9	0,92	72,1875
9	1,48	0,11	120,896	25,3	3,07	58,125	7,2	0,68	77,5
16	1,42	0,065	111,94	23,4	2,34	46,25	6,7	1,28	79,0625
24	1,485	0,1	121,642	24,1	1,48	50,625	7,8	0,93	75,625
31	1,55	0,077	131,343	26	2,03	62,5	7,7	0,72	75,9375
37	1,51	0,09	125,373	24,4	1,8	52,5	7	0,94	78,125
43	1,6	0,11	138,806	24,4	2,36	52,5	6,4	0,85	80
50	1,64	0,07	144,776	25,3	3,1	58,125	6,7	1,18	79,0625
58	1,78	0,11	165,672	25,8	2,36	61,25	8	0,92	75
63	1,74	0,08	159,701	25	2,1	56,25	7,6	0,93	76,25

Tabella 4. Riepilogo dei risultati e della variazione percentuale delle proprietà meccaniche per il blend 2.

Gli andamenti sono abbastanza simili al blend precedente. La variazione del modulo è superiore rispetto al blend 1 raggiungendo un massimo del 165 %; l'alterazione dello sforzo è maggiore e presenta un picco del 62,5 %. La deformazione a rottura cambia nel primo giorno del 65 % raggiungendo, poi, uno scostamento massimo dell'80 % rispetto al valore iniziale.

Tempo (Giorni)	Modulo (GPa)	Deviaz standard	Var (%)	Sforzo (MPa)	Deviaz standard	Var (%)	Deform (%)	Deviaz standard	Var (%)
0	0,68	0,13	0	16,6	2,1	0	19,5	8	0
1	0,92	0,07	35,2941	18	0,76	8,43373	9,75	2,9	50
2	0,98	0,06	44,1176	18,5	2,8	11,4458	8,3	1,3	57,4359
4	1,15	0,07	69,1176	17,6	0,98	6,0241	7,7	2,4	60,5128
5	1,14	0,137	67,6471	19,3	2,9	16,2651	6,5	1,65	66,6667
6	1,18	0,1	73,5294	17,5	3,9	5,42169	7,25	2,2	62,8205
10	1,25	0,14	83,8235	18	3,2	8,43373	5,6	1,19	71,2821
15	1,27	0,1	86,7647	17,7	1,31	6,62651	5,3	0,86	72,8205
23	1,265	0,05	86,0294	20,2	1,93	21,6867	5,2	1,25	73,3333
34	1,53	0,07	125	19,8	1,6	19,2771	4,3	1,27	77,9487
41	1,5	0,05	120,588	21,3	1,43	28,3133	4,75	0,55	75,641
48	1,47	0,05	116,176	20,75	2,2	25	5	1,08	74,359
56	1,55	0,29	127,941	22,7	5	36,747	5,6	0,41	71,2821
61	1,63	0,17	139,706	21,8	1,1	31,3253	6,1	1,8	68,7179

Tabella 5. Riepilogo dei risultati e della variazione percentuale delle proprietà meccaniche per il blend 3.

Il blend 3 ha una variazione del modulo inizialmente ridotta per poi cambiare in maniera importante tra i giorni 23 e 34; il valore finale è intermedio tra i blend precedenti. Il mutamento dello sforzo a rottura è dello stesso ordine di grandezza degli altri blend della serie raggiungendo un massimo del 36,5 %. L'allungamento a rottura cambia in maniera elevata nel primo giorno (50%) e poi graduale nella sua diminuzione arrivando ad una variazione massima del 78 %.

PHB+PEG 1500

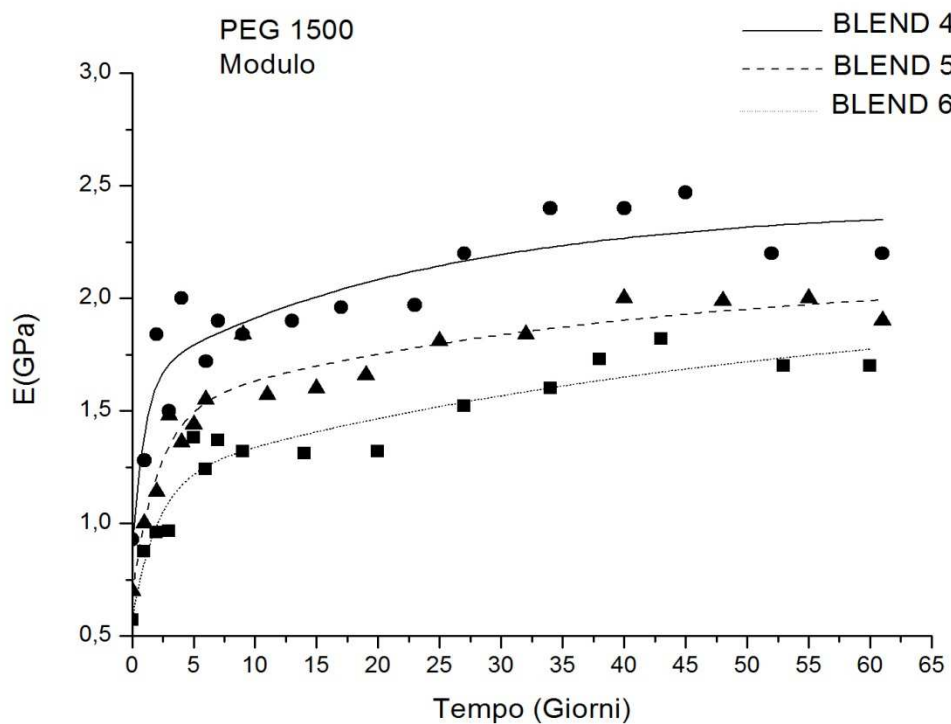


Figura 14. Variazione del modulo nel tempo dei blend 4, 5 e 6.

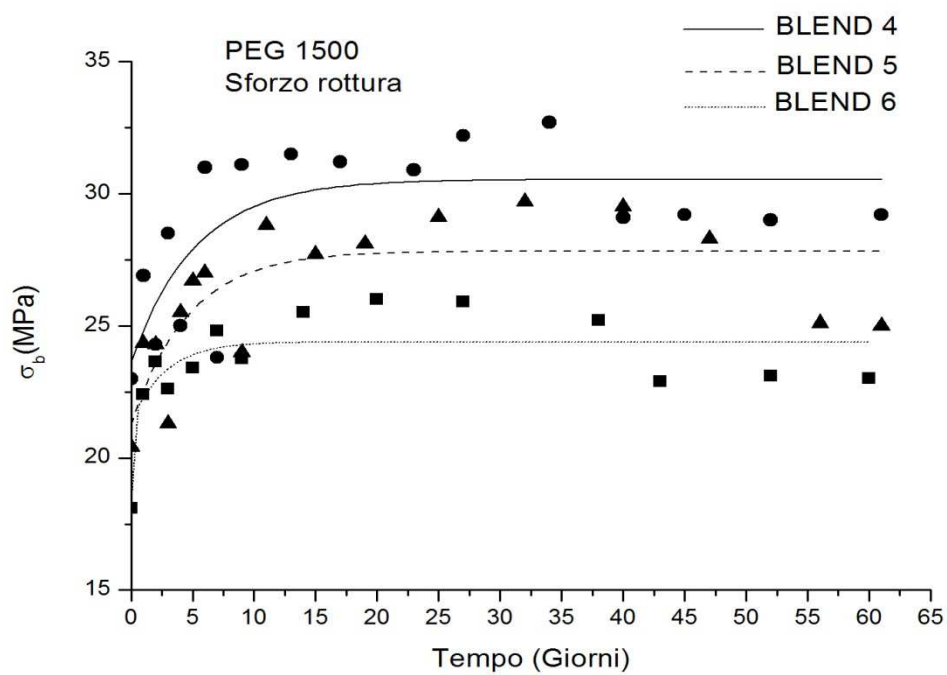


Figura 15. Variazione dello sforzo a rottura nel tempo dei blend 4, 5 e 6.

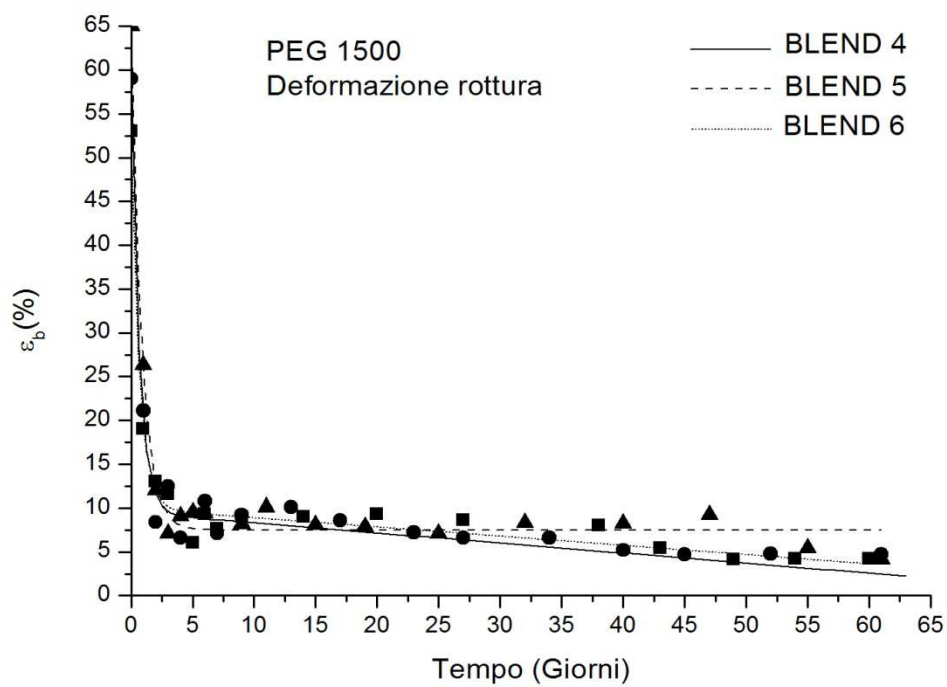


Figura 16. Variazione della deformazione a rottura nel tempo dei blend 4, 5 e 6.

L'analisi dei dati mostra che il blend 4 è il più rigido avendo un modulo superiore rispetto agli altri due; lo sforzo a rottura più elevato è ancora del blend 4. Si possono riscontrare in maniera chiara grosse variazioni delle proprietà meccaniche dopo circa 40 giorni. È evidente che sia il modulo che lo sforzo a rottura delle tre formulazioni con il PEG 1500 risentano di una drastica riduzione del modulo e dello sforzo a rottura in maniera approssimativamente uguale per ogni blend. Per quanto riguarda l'allungamento a rottura, le tre miscele raggiungono valori finali abbastanza vicini tra loro che si aggirano tra il 4 ed il 5 %.

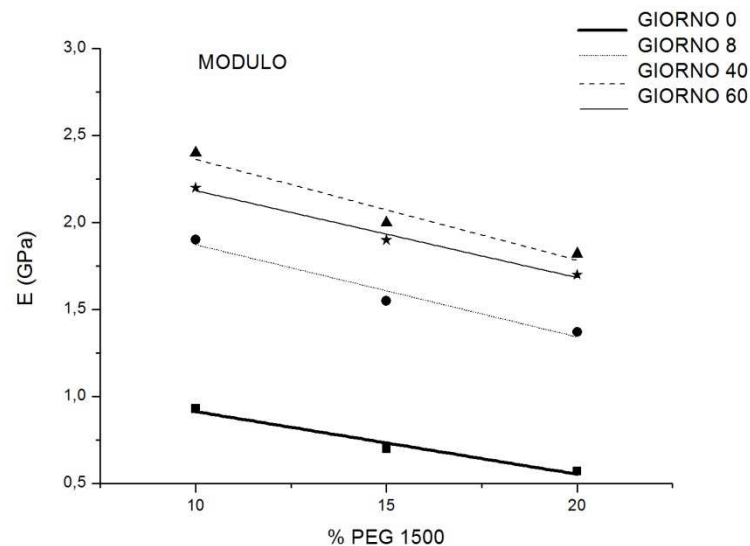


Figura 17. Variazione del modulo al variare della concentrazione del PEG 1500.

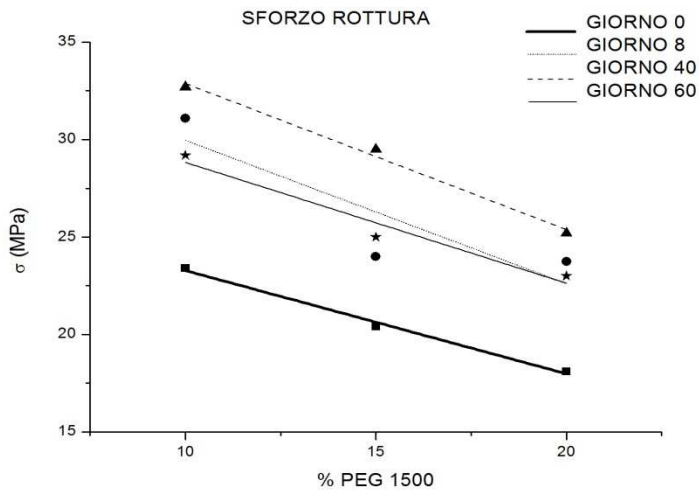


Figura 18. Variazione dello sforzo a rottura al variare della concentrazione del PEG 1500.

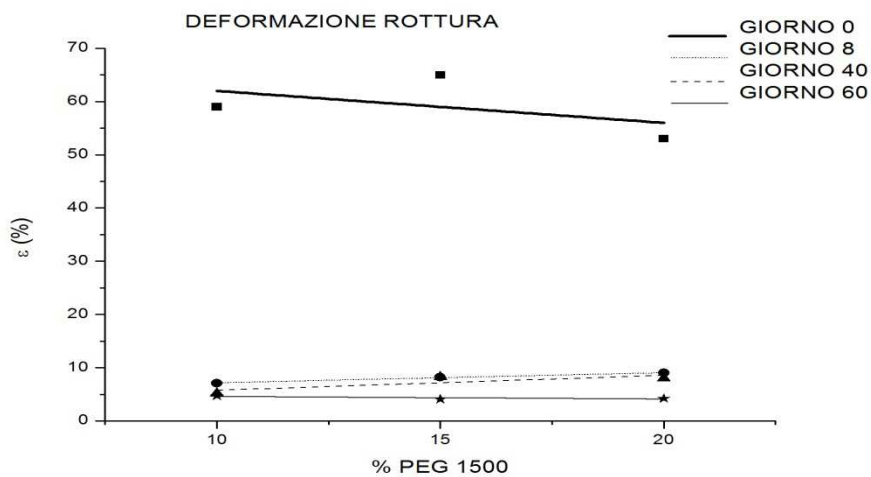


Figura 19. Variazione della deformazione a rottura al variare della concentrazione del PEG 1500.

L'analisi dei dati mostra che per quanto riguarda il modulo elastico i dati sono lineari e si può notare in maniera particolare una grossa variazione iniziale con una distanza tra le rette dei giorni 0 e 8 superiore rispetto a quella tra le rette dei giorni 8 e 60. Gli sforzi a rottura seguono un andamento più o meno lineare anche se nei giorni 8 e 40 il blend intermedio mostra un valore leggermente inferiore. Per quanto riguarda l'allungamento l'andamento è particolare in quanto le rette cambiano pendenza al passare dei giorni e mentre al giorno 0 le prestazioni sono sostanzialmente identiche (leggero vantaggio del

blend 5), col passare dei giorni le rette si avvicinano notevolmente andando a schiacciarsi e l'allungamento del blend con la minore quantità di plastificante risulta leggermente superiore.

Tempo (Giorni)	Modulo (GPa)	Deviaz standard	Var (%)	Sforzo (MPa)	Deviaz standard	Var (%)	Deform (%)	Deviaz standard	Var (%)
0	0,93	0,03	0	23	0,93	0	59	3,12	0
1	1,28	0,07	37,6344	26,9	0,873	16,9565	21,1	2,62	64,2373
2	1,84	0,1	97,8495	24,3	0,78	5,65217	8,4	1,66	85,7627
3	1,5	0,099	61,2903	18,5	1,01	-19,565	12,5	2,45	78,8136
4	2	0,085	115,054	25	0,35	8,69565	6,6	2,2	88,8136
6	1,72	0,144	84,9462	31	0,73	34,7826	10,8	2,03	81,6949
7	1,92	0,126	106,452	23,8	0,98	3,47826	7,5	1,85	87,2881
9	1,84	0,07	97,8495	31,1	0,59	35,2174	9,2	1,04	84,4068
13	1,9	0,054	104,301	31,5	0,893	36,9565	10,1	2,86	82,8814
17	1,96	0,307	110,753	31,2	1,89	35,6522	8,6	2,21	85,4237
23	1,97	0,106	111,828	30,9	1,207	34,3478	7,22	0,396	87,7627
27	2,2	0,221	136,559	32,2	1,09	40	6,6	1,204	88,8136
34	2,4	0,174	158,065	32,7	1,54	42,1739	6,6	1,5	88,8136
41	2,47	0,123	165,591	29,2	1,56	26,9565	5,2	1,1	91,1864
45	2,46	0,15	164,516	29,2	1,4	26,9565	4,7	1,21	92,0339
52	2,2	0,174	136,559	29	1,201	26,087	4,8	1,47	91,8644
61	2,2	0,35	136,559	29,3	1,3	27,3913	4,7	1,3	92,0339

Tabella 6. Riepilogo dei risultati e della variazione percentuale delle proprietà meccaniche per il blend 4.

Il modulo del blend 4 ha una variazione maggiore tra il giorno 1 e il giorno 2 passando dal 37 al 97 % rispetto a quella che si riscontra tra il giorno 0 ed il giorno 1; si può notare un incremento graduale ma costante con una riduzione consistente intorno al giorno 50. Lo sforzo a rottura ha un iniziale incremento, poi una diminuzione e successivamente un ulteriore aumento con, infine, una riduzione intorno al giorno 45. L'allungamento a rottura ha un forte abbassamento al giorno 1 (65 %) che prosegue gradualmente per poi avere una caduta importante intorno al giorno 40.

Tempo (Giorni)	Modulo (GPa)	Deviaz standard	Var (%)	Sforzo (MPa)	Deviaz standard	Var (%)	Deform (%)	Deviaz standard	Var (%)
0	0,7	0,048	0	20,4	0,786	0	65	6,32	0
1	1	0,015	42,8571	24,35	1	19,3627	26,3	3,66	59,5385
2	1,14	0,146	62,8571	24,3	0,92	19,1176	12	1,45	81,5385
3	1,48	0,072	111,429	21,3	0,508	4,41176	7,1	0,59	89,0769
4	1,36	0,182	94,2857	25,5	1,59	25	9,1	2,1	86
5	1,44	0,1	105,714	26,7	1,22	30,8824	9,5	1,46	85,3846
6	1,55	0,13	121,429	27	1,73	32,3529	9,4	1,96	85,5385
9	1,84	0,098	162,857	24	1,02	17,6471	8,2	0,78	87,3846
11	1,57	0,14	124,286	28	0,95	37,2549	10,1	1,26	84,4615
15	1,6	0,23	128,571	27,7	1,18	35,7843	8,1	1,35	87,5385
19	1,66	0,163	137,143	28,1	0,95	37,7451	7,9	1,07	87,8462
25	1,81	0,047	158,571	29,1	0,822	42,6471	7,1	1	89,0769
3	1,84	0,097	162,857	29,7	0,94	45,5882	8,3	0,84	87,2308
40	2	0,08	185,714	29,5	1,395	44,6078	8,25	0,94	87,3077
47	1,85	0,241	164,286	28,3	2,26	38,7255	9,2	2,72	85,8462
56	2	0,17	185,714	25,1	2,01	23,0392	5,4	1,5	91,6923
61	1,9	0,067	171,429	25	1,98	22,549	4,1	1,43	93,6923

Tabella 7. Riepilogo dei risultati e della variazione percentuale delle proprietà meccaniche per il blend 5.

Il blend 5 ha un andamento simile al 4 per quanto concerne il modulo: la variazione iniziale è pressochè identica e aumenta gradualmente, avendo una riduzione minore (del 14 %) alla fine del periodo di analisi in controtendenza, quindi, rispetto ai risultati mostrati da questa serie di blend e caratterizzati da forti variazioni delle proprietà meccaniche. Il carico a rottura ha un discostamento abbastanza importante nel giorno 1 rispetto al giorno 0, crescendo gradualmente ma avendo poi una caduta importante dopo 50 giorno passando, infatti, da 29 a 25 MPa. L'allungamento a rottura ha un andamento simile a quello dello sforzo a rottura subendo una variazione iniziale simile a quella del blend 4, una successiva riduzione molto limitata seguita da una variazione repentina dal 9 al 5 % arrivando ad un valore finale del 4 %.

Tempo (Giorni)	Modulo (GPa)	Deviaz standard	Var (%)	Sforzo (MPa)	Deviaz standard	Var (%)	Deform (%)	Deviaz standard	Var (%)
0	0,57	0,037	0	18,1	1,45	0	53	15,7	0
1	0,875	0,053	53,5088	22,4	1,3	23,7569	19	4,57	64,1509
2	0,96	0,039	68,4211	23,6	0,262	30,3867	13	1,46	75,4717
3	0,967	0,07	69,6491	22,6	0,52	24,8619	11,6	1,97	78,1132
5	1,38	0,108	142,105	23,4	0,82	29,2818	6	1,17	88,6792
7	1,37	0,065	140,351	24,8	0,85	37,0166	7,6	0,89	85,6604
9	1,32	0,09	131,579	23,75	1	31,2155	9	1,17	83,0189
14	1,31	0,03	129,825	25,5	0,99	40,884	9	1,21	83,0189
20	1,32	0,3	131,579	26	1,13	43,6464	9,33	1,45	82,3962
27	1,52	0,177	166,667	25,9	1,3	43,0939	8,6	1,57	83,7736
34	1,6	0,077	180,702	25,2	1,21	39,2265	8	1,03	84,9057
38	1,73	0,143	203,509	25,2	1,5	39,2265	5,4	1,1	89,8113
43	1,82	0,138	219,298	22,9	1,6	26,5193	4,1	1,2	92,2642
54	1,7	1	198,246	23,1	1,3	27,6243	4,2	1,14	92,0755
61	1,7	0,82	198,246	23	1,07	27,0718	4,2	1,09	92,0755

Tabella 8. Riepilogo dei risultati e della variazione percentuale delle proprietà meccaniche per il blend 6.

L'analisi del blend 6 mostra una variazione nel giorno 1 del 53,5 % intermedia tra i blend precedenti; l'incremento del modulo è continuo e subisce una forte spinta tra il giorno 3 e 5 dove aumenta di un fattore due; il modulo cresce ancora fino al 220 % per poi decrescere intorno al giorno 50 ma mantenendosi comunque su valori elevati e variati di circa il 200 %. Lo sforzo a rottura subisce un incremento iniziale del 23 % e continua a crescere fino al 43 % per poi diminuire nella stessa misura dei blend precedenti portandosi intorno al 27 %. L'allungamento a rottura è molto simile ai blend precedenti subendo un iniziale cambiamento del 64 % e arrivando alla fine del periodo considerato al 92 %.

PHB+PEG 4000

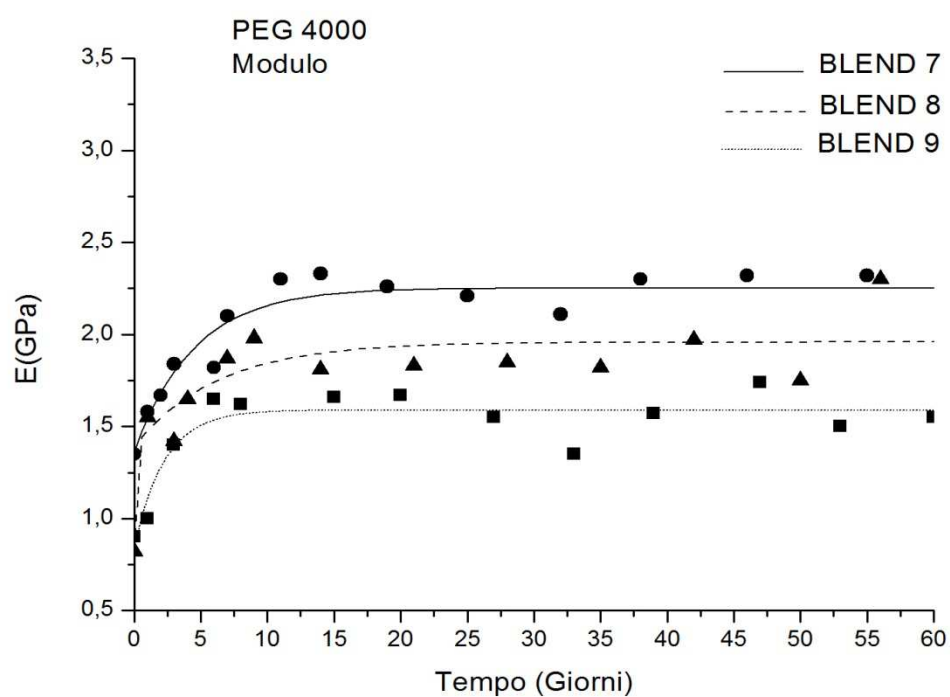


Figura 20. Variazione del modulo nel tempo dei blend 7, 8 e 9.

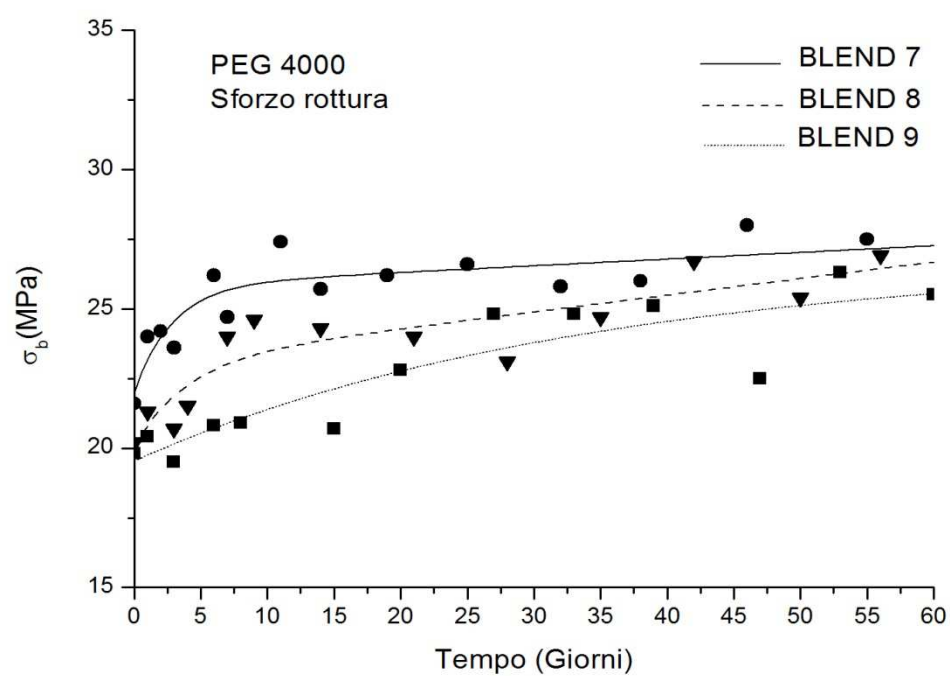


Figura 21. Variazione dello sforzo a rottura nel tempo dei blend 7, 8 e 9.

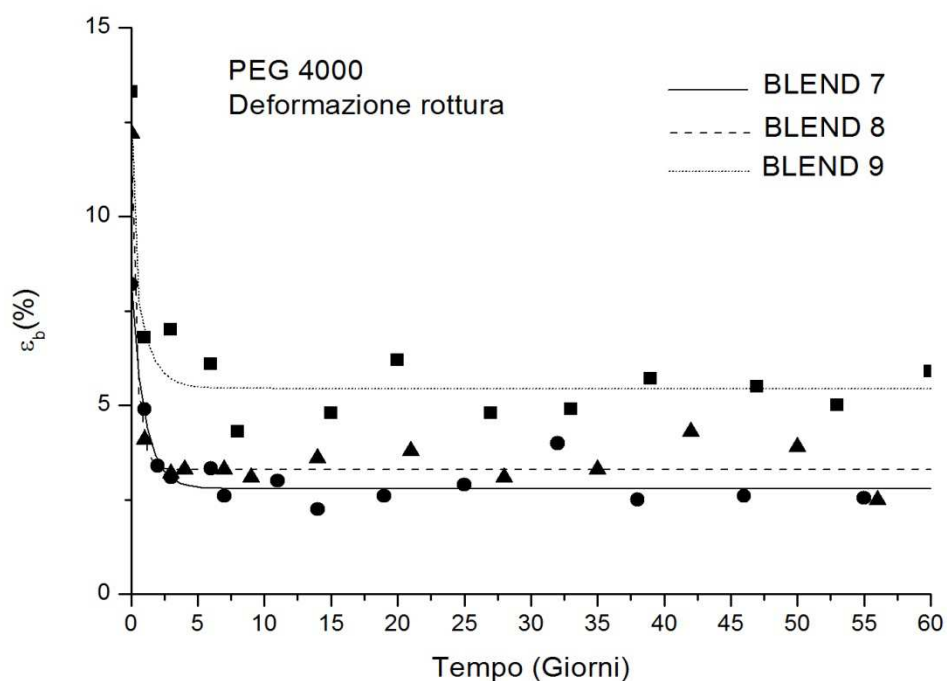


Figura 22. Variazione della deformazione a rottura nel tempo dei blend 7, 8 e 9.

L'analisi dei dati evidenzia che il blend 7, ovvero sia quello con la quantità minore di plastificante, è quello con il modulo superiore; i blend 8 e 9 hanno dei moduli inferiori. Per quanto riguarda lo sforzo a rottura, invece, i risultati dei blend 7 e 8 sono abbastanza simili: l'8 parte da valori più bassi ma l'incremento è superiore portando ad avere risultati finali molto vicini. Il blend 9 è, invece, caratterizzato da valori più bassi. L'allungamento del blend 9 è superiore rispetto agli altri due che possiedono degli andamenti paragonabili con l'8 leggermente superiore rispetto al 7.

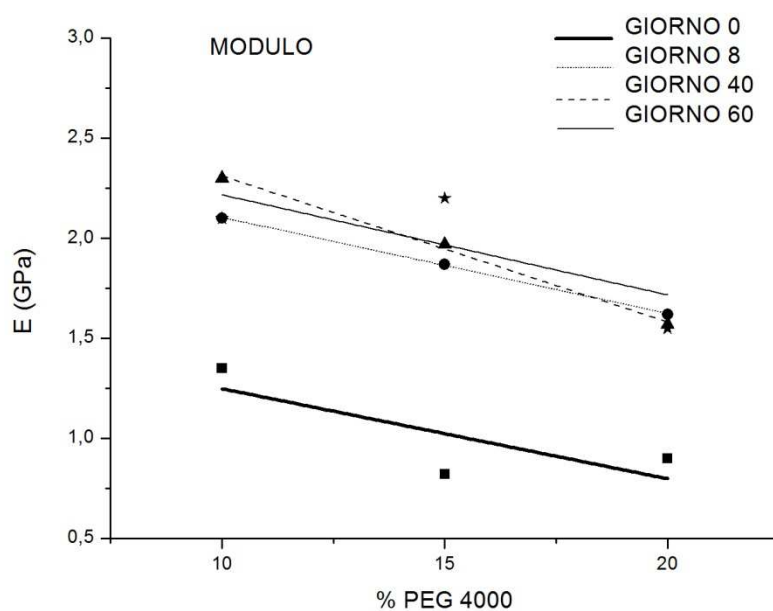


Figura 23. Variazione del modulo al variare della concentrazione del PEG 4000.

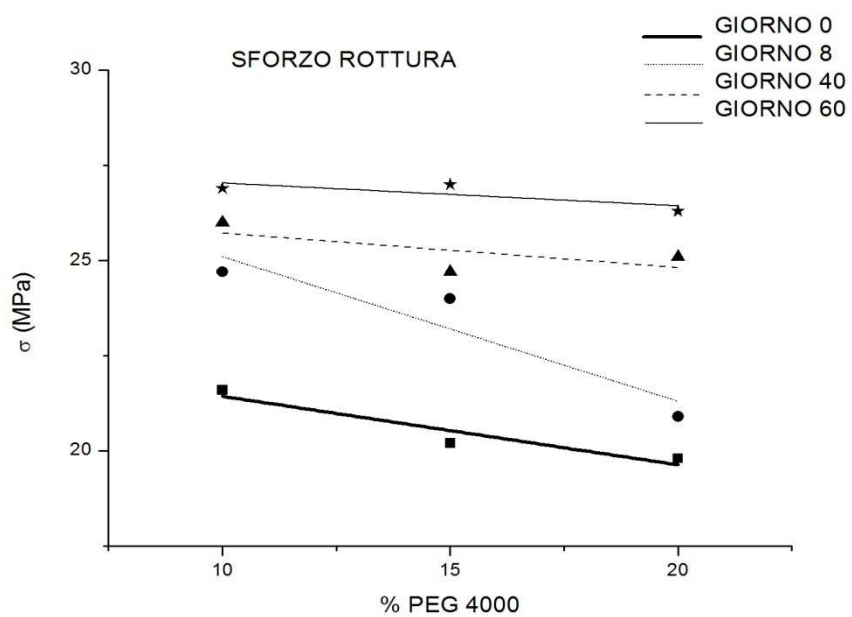


Figura 24. Variazione dello sforzo a rottura al variare della concentrazione del PEG 4000.

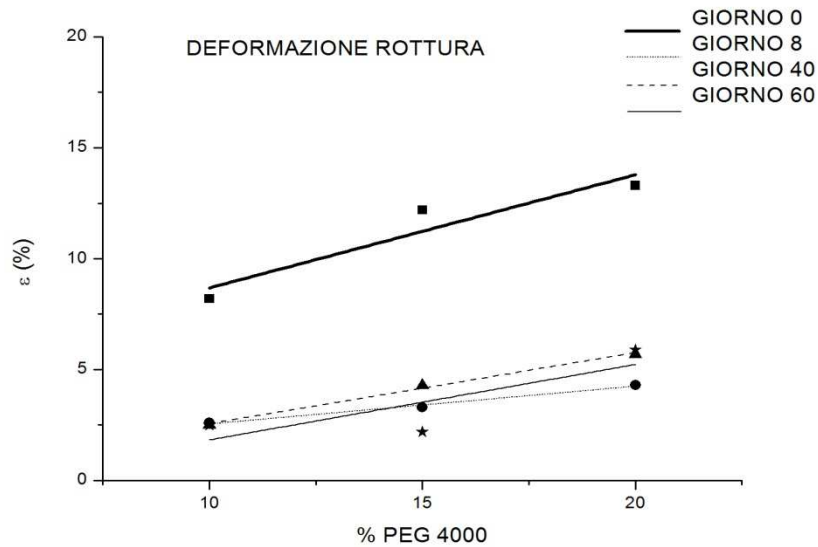


Figura 25. Variazione della deformazione a rottura al variare della concentrazione del PEG 4000.

L'andamento del modulo relativamente ai giorni 0 e 60 viene approssimato poco da una retta a causa del blend 8 che ha prima un valore troppo alto e dopo un valore troppo basso.

I dati dello sforzo a rottura vengono invece rappresentati bene da una retta notando inoltre che le pendenze sono le medesime tranne quella relativa al giorno 40 che risulta decisamente superiore. Anche la deformazione a rottura può essere linearizzata in maniera molto buona mostrando una proporzionalità diretta tra allungamento e percentuale di plastificante. Da sottolineare però il dato al giorno 8 in cui i valori dei blend 8 e 9 sono molto ridotti e inferiori rispetto a quelli ottenuti nei giorni successivi facendo ipotizzare un periodo di stabilizzazione necessario a queste mescole.

Tempo (Giorni)	Modulo (GPa)	Deviaz standard	Var (%)	Sforzo (MPa)	Deviaz standard	Var (%)	Deforma (%)	Deviaz standard	Var (%)
0	1,35	0,094	0	21,6	1,4	0	8,2	0,98	0
1	1,58	0,35	17,037	24	0,78	11,1111	4,9	1,25	40,2439
2	1,67	0,25	23,7037	24,2	1,15	12,037	3,4	0,69	58,5366
3	1,84	0,079	36,2963	23,6	1,49	9,25926	3,1	0,98	62,1951
6	1,82	0,09	34,8148	26,2	0,94	21,2963	3,33	0,57	59,3902
7	2,1	0,09	55,5556	24,7	2,17	14,3519	2,6	1,02	68,2927
9	2,3	0,128	70,3704	27,4	1,82	26,8519	3	0,9	63,4146
14	2,33	0,21	72,5926	25,7	1,48	18,9815	2,25	0,74	72,561
19	2,26	0,23	67,4074	26,2	1,62	21,2963	2,6	0,56	68,2927
25	2,21	0,18	63,7037	26,6	0,6	23,1481	2,9	0,78	64,6341
32	2,11	0,18	56,2963	25,8	1,05	19,4444	4	0,79	51,2195
38	2,3	0,23	70,3704	26	1,26	20,3704	2,5	0,27	69,5122
46	2,32	0,12	71,8519	28	1,6	29,6296	2,6	0,66	68,2927
55	2,32	0,3	71,8519	27,5	1,57	27,3148	2,55	0,53	68,9024
61	2,07	0,16	53,3333	26,7	2,17	23,6111	2,5	1,78	69,5122

Tabella 9. Riepilogo dei risultati e della variazione percentuale delle proprietà meccaniche per il blend 7.

L'analisi dei dati evidenzia che la variazione del modulo è abbastanza ridotta nel primo giorno e pari al 17 % per poi avere un importante incremento dopo circa 10 giorni raggiungendo un massimo di 70 % di variazione. Lo sforzo a rottura ha dei valori più o meno costanti dopo 6 giorni che non variano eccessivamente rispetto al valore iniziale e si discostano al massimo del 30 %. L'allungamento a rottura ha una variazione consistente nel primo giorno del 40% e ancora molto grande al secondo giorno arrivando a circa il 60 % mantenendo, in seguito, dei valori vicini a quest'ultimo e avendo una variazione massima del 69 %.

Tempo (Giorni)	Modulo (GPa)	Deviaz standard	Var (%)	Sforzo (MPa)	Deviaz standard	Var (%)	Deform (%)	Deviaz standard	Var (%)
0	0,82	0,06	0	20,2	0,49	0	12,2	1,98	0
1	1,55	0,115	89,0244	21,3	1	4,92611	4,1	0,915	66,3934
3	1,42	0,181	73,1707	20,7	1,39	1,97044	3,2	0,69	73,7705
4	1,65	0,092	101,22	21,5	1,36	5,91133	3,3	0,88	72,9508
7	1,87	0,07	128,049	24	1,46	18,2266	3,3	0,98	72,9508
9	1,98	0,122	141,463	24,6	0,86	21,1823	3,1	0,61	74,5902
14	1,81	0,09	120,732	24,3	0,817	19,7044	3,6	0,85	70,4918
21	1,83	0,059	123,171	24	0,96	18,2266	3,8	0,74	68,8525
28	1,85	0,1	125,61	23,1	0,63	13,7931	3,1	0,69	74,5902
35	1,82	0,13	121,951	24,7	1,49	21,6749	3,3	0,79	72,9508
42	1,97	0,148	140,244	26,7	1,5	31,5271	4,3	0,89	64,7541
50	1,75	0,078	113,415	25,4	2,16	25,1232	3,9	1,34	68,0328
56	2,3	1,3	180,488	26,9	0,74	32,5123	2,5	0,255	79,5082
61	2,2	0,73	168,293	27	0,94	33,0049	2,2	0,37	81,9672

Tabella 10. Riepilogo dei risultati e della variazione percentuale delle proprietà meccaniche per il blend 8.

I dati relativi al blend 8 mostrano che la variazione del modulo è molto grande nel primo giorno e pari all'89% e continua a crescere notevolmente raggiungendo uno scostamento rispetto all'inizio del 180%. Il cambiamento dello sforzo a rottura è molto inferiore e arriva al massimo al 33%. L'allungamento a rottura diminuisce in maniera importante nel primo giorno del 66 % e dopo non subisce grosse variazioni raggiungendo un cambiamento massimo l'81 %.

Tempo (Giorni)	E (GPa)	Dev standard	Var (%)	Sforzo (MPa)	Deviaz standard	Var (%)	Deform (%)	Deviaz standard	Var (%)
0	0,9	0,058	0	19,8	1,08	0	13,3	1,62	0
1	1	0,083	11,1111	20,4	0,76	3,0303	6,8	1,84	95,5882
3	1,4	0,135	55,5556	19,5	1,47	-1,5152	7	2,6	90
6	1,65	0,09	83,3333	20,8	0,79	5,05051	6,1	0,84	118,033
8	1,62	0,074	80	20,9	0,74	5,55556	4,3	1,45	209,302
15	1,66	0,1	84,4444	20,7	1,1	4,54545	4,8	0,87	177,083
20	1,67	0,05	85,5556	22,8	0,744	15,1515	6,2	0,665	114,516
27	1,55	0,149	72,2222	24,8	1,75	25,2525	4,8	0,722	177,083
33	1,35	0,064	50	24,8	1,151	25,2525	4,9	0,31	171,429
39	1,57	0,13	74,4444	25,1	1,28	26,7677	5,7	0,7	133,333
47	1,74	0,198	93,3333	22,5	1,12	13,6364	5,5	1,34	141,818
53	1,55	0,02	72,2222	26,3	1,28	32,8283	5	0,4	166
60	1,55	0,066	72,2222	25,5	1,18	28,7879	5,9	0,54	125,424

Tabella 11. Riepilogo dei risultati e della variazione percentuale delle proprietà meccaniche per il blend 9.

In maniera analoga al blend 7, la variazione del modulo elastico è nel primo giorno ridotta e ammonta all'11 %, andando poi a variare in maniera consistente nei successivi 5 giorni attestandosi su un valore medio dell'80 % in più. Lo sforzo a rottura, invece, ha un incremento sostenuto dal giorno 20 rimanendo pressocchè costante e arrivando ad un valore finale maggiore del 32 %. La deformazione a rottura è caratterizzata da una diminuzione molto forte nel primo giorno del 95 % e presenta in seguito un calo drastico nel giorno 8 variando del 200 % salvo poi riassetarsi su variazioni che si aggirano sul 120 %.

PHB+TBC

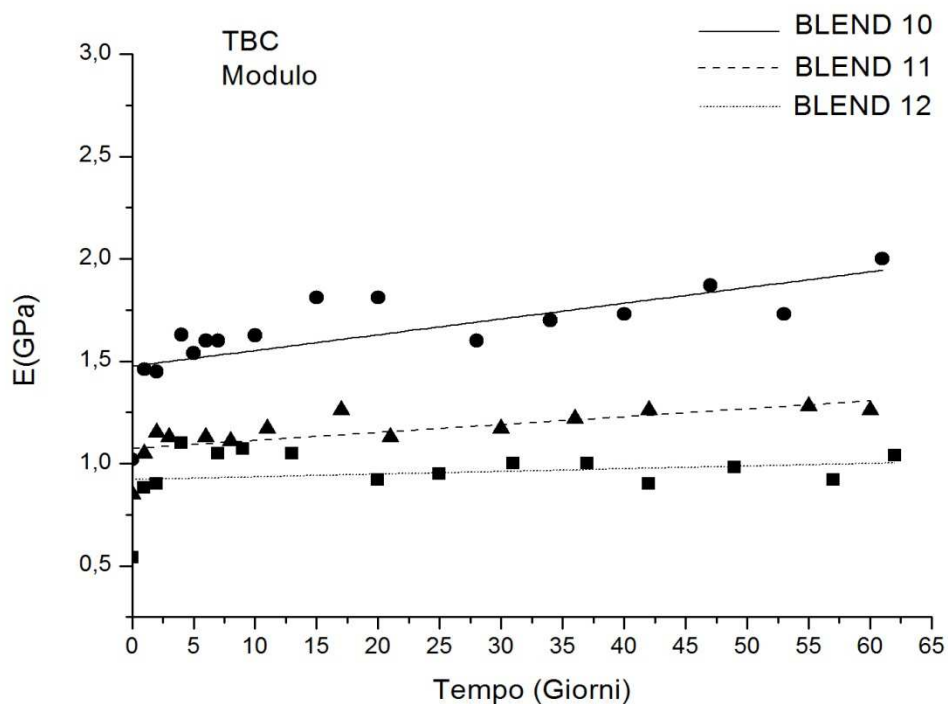


Figura 26. Variazione del modulo nel tempo dei blend 10, 11 e 12.

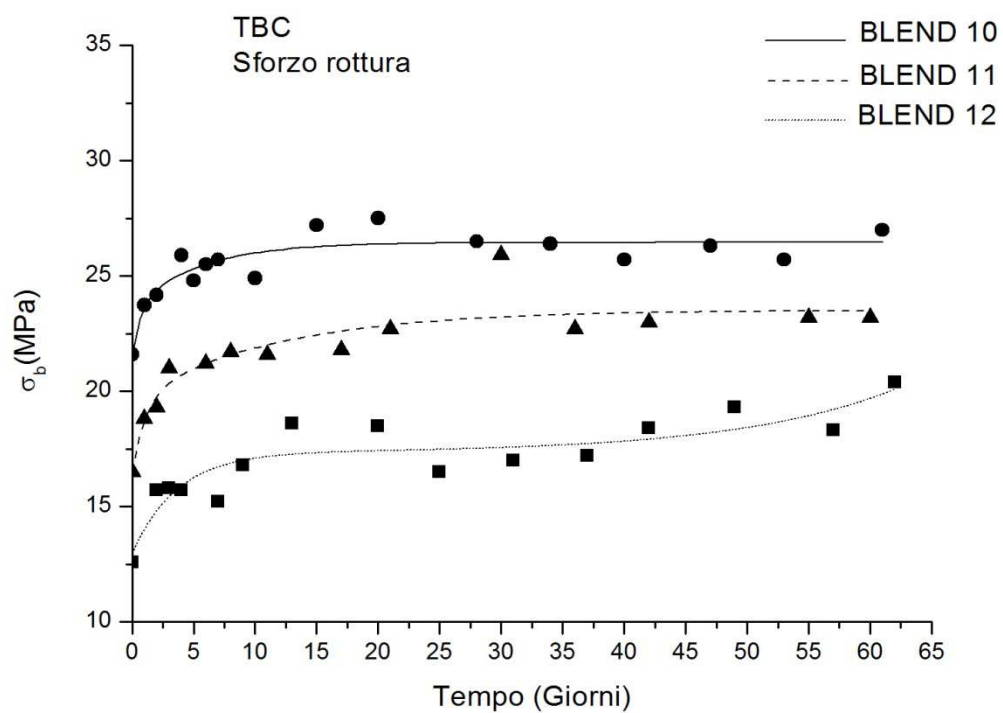


Figura 27. Variazione dello sforzo a rottura nel tempo dei blend 10, 11 e 12.

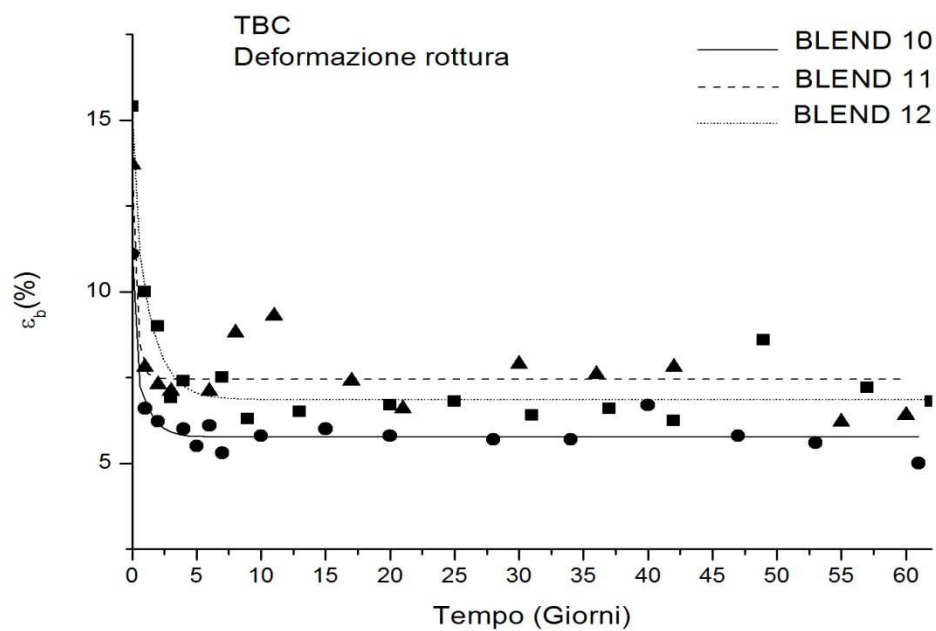


Figura 28. Variazione della deformazione a rottura nel tempo dei blend 10, 11 e 12.

La serie del tribul citrato è caratterizzata da proprietà meccaniche proporzionali alle percentuali di plastificante: il blend 10 (quello con la minore quantità di plastificante) presenta il modulo e lo sforzo a rottura superiori; per quanto riguarda l'allungamento a rottura il blend 10 presenta i valori più bassi mentre i blend 11 e 12 hanno degli allungamenti abbastanza simili.

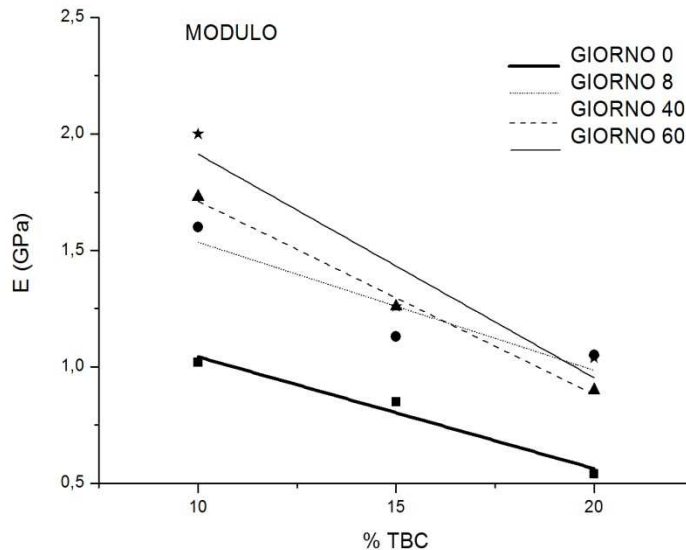


Figura 29. Variazione del modulo al variare della concentrazione del TBC.

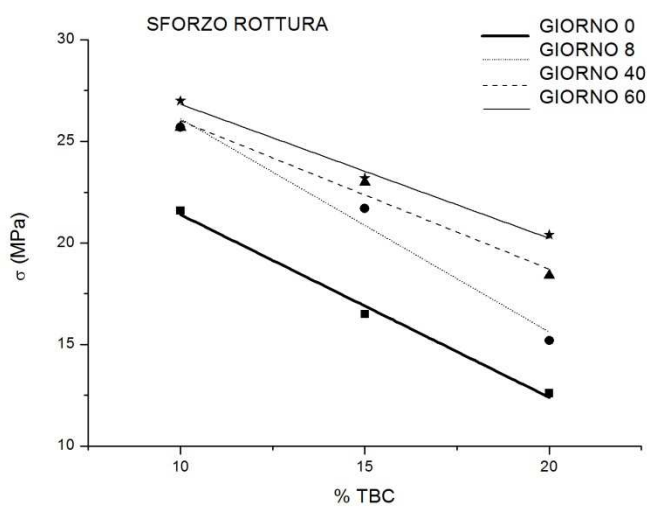


Figura 30. Variazione dello sforzo a rottura al variare della concentrazione del TBC

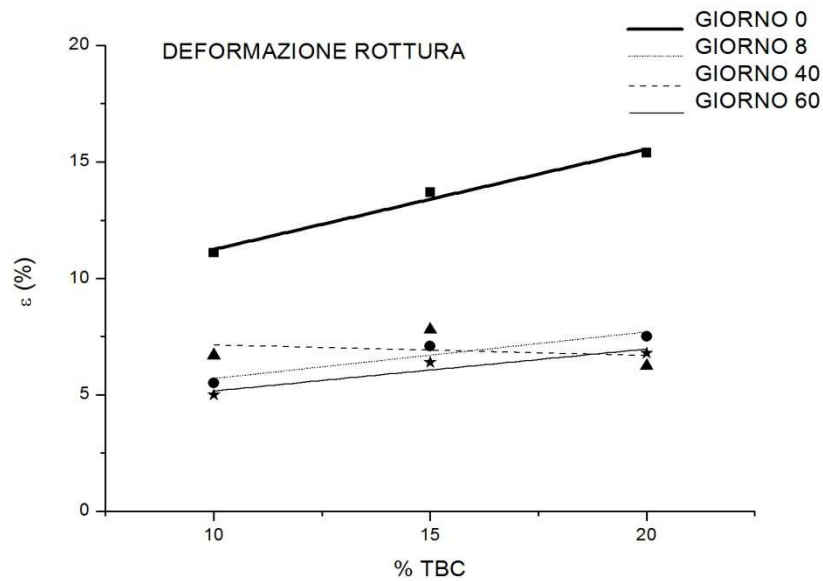


Figura 31. Variazione della deformazione a rottura al variare della concentrazione del TBC.

I dati del modulo possono essere rappresentati molto bene dalle rette notando tuttavia che la pendenza del giorno 8 è decisamente diversa e superiore rispetto agli altri giorni. Lo sforzo a rottura ha un andamento analogo: le pendenze delle rette sono identiche eccetto il giorno 8. Per quanto riguarda l'allungamento a rottura, può essere rappresentato da rette che hanno una pendenza elevata nel giorno 0 che va poi a scemare nel tempo; è da escludere il giorno 40 che ha un andamento differente con valori sostanzialmente uguali per tutte le formulazioni.

Tempo (Giorni)	Modulo (GPa)	Deviaz standard	Var (%)	Sforzo (MPa)	Deviaz standard	Var (%)	Deform (%)	Variaz standard	Var (%)
0	1,02	0,02	0	21,6	1,18	0	11,1	2,79	0
1	1,46	0,06	43,1373	23,73	1,43	9,86111	6,6	1,65	68,1818
2	1,45	0,2	42,1569	24,17	1,84	11,8981	6,22	1,08	78,4566
4	1,63	0,09	59,8039	25,9	1,32	19,9074	6	0,64	85
5	1,54	0,13	50,9804	24,8	1,59	14,8148	5,5	0,57	101,818
6	1,6	0,03	56,8627	25,5	1,41	18,0556	6,1	1,13	81,9672
7	1,6	0,11	56,8627	25,7	1,1	18,9815	5,3	0,93	109,434
10	1,625	0,07	59,3137	24,9	1,68	15,2778	5,8	1,6	91,3793
15	1,81	0,17	77,451	27,2	1,35	25,9259	6	0,56	85
20	1,81	0,12	77,451	27,5	0,84	27,3148	5,8	0,44	91,3793
28	1,6	0,07	56,8627	26,5	0,8	22,6852	5,7	0,32	94,7368
34	1,7	0,14	66,6667	26,4	2,05	22,2222	5,7	1,55	94,7368
40	1,73	0,22	69,6078	25,7	0,73	18,9815	6,7	1,98	65,6716
47	1,87	0,223	83,3333	26,3	1,66	21,7593	5,8	0,61	91,3793
53	1,73	0,57	69,6078	25,7	1,64	18,9815	5,6	1,32	98,2143
61	2	1,14	96,0784	27	2,33	25	5	0,62	122

Tabella 12. Riepilogo dei risultati e della variazione percentuale delle proprietà meccaniche per il blend 10.

I dati mostrano che il modulo ha una variazione molto grande nel primo giorno pari al 43 % per poi crescere in maniera graduale raggiungendo un massimo dell'83 %. Il carico a rottura cresce in maniera graduale discostandosi dal valore iniziale al massimo di un 27 %. L'allungamento a rottura ha una riduzione forte nel primo giorno, del 68%, per poi raggiungere nell'arco di pochi giorni valori vicini a quello finale con variazioni rispetto al valore iniziale al massimo del 122 %.

Tempo (Giorni)	Modulo (GPa)	Deviaz standard	Var (%)	Sforzo (MPa)	Deviaz standard	Var (%)	Deform (%)	Deviaz standard	Var (%)
0	0,85	0,076	0	16,5	0,83	0	13,7	3,6	0
1	1,05	0,08	23,5294	18,8	1,24	13,9394	7,8	2,4	43,0657
2	1,15	0,057	35,2941	19,3	0,93	16,9697	7,3	1,19	46,7153
3	1,13	0,085	32,9412	21	1,04	27,2727	7,1	1,15	48,1752
6	1,13	0,15	32,9412	21,2	1,14	28,4848	7,1	1,5	48,1752
8	1,11	0,08	30,5882	21,7	1,06	31,5152	8,8	1,66	35,7664
11	1,17	0,07	37,6471	21,6	1,04	30,9091	9,3	0,78	32,1168
17	1,26	0,065	48,2353	21,8	0,72	32,1212	7,4	0,58	45,9854
21	1,13	0,05	32,9412	22,7	1,86	37,5758	6,6	1,58	51,8248
30	1,17	0,17	37,6471	25,9	1,6	56,9697	7,9	0,58	42,3358
36	1,22	0,09	43,5294	22,7	2,04	37,5758	7,6	0,84	44,5255
42	1,26	0,11	48,2353	23	2,2	39,3939	7,8	0,3	43,0657
55	1,28	0,36	50,5882	23,2	1,7	40,6061	6,2	2,02	54,7445
60	1,26	0,07	48,2353	23,2	1,53	40,6061	6,4	1,85	53,4051

Tabella 13. Riepilogo dei risultati e della variazione percentuale delle proprietà meccaniche per il blend 11.

Il blend 11 ha una variazione del modulo meno netta rispetto al blend precedente, similmente alla variazione finale complessiva che raggiunge al massimo il 50%. Lo sforzo a rottura ha un incremento più importante rispetto al blend 10 con una variazione massima del 57 %. L'allungamento a rottura ha una diminuzione meno netta al primo giorno, 43%, per poi mantenersi sempre su valori tra il 40 e il 50%.

Tempo (Giorni)	Modulo (GPa)	Deviaz standard	Var (%)	Sforzo (MPa)	Deviaz standard	Var (%)	Deform (%)	Deviaz standard	Var (%)
0	0,54	0,05	0	12,6	0,52	0	15,4	0,43	0
1	0,88	0,05	62,963	14,2	0,97	12,6984	10	2,04	35,0649
2	0,9	0,036	66,6667	15,7	0,55	24,6032	9	1,77	41,5584
3	1,01	0,062	87,037	15,8	1,63	25,3968	6,9	1,14	55,1948
4	1,1	0,08	103,704	15,7	1,38	24,6032	7,4	3,02	51,9481
7	1,05	0,066	94,4444	15,2	1,88	20,6349	7,5	2,01	51,2987
9	1,07	0,05	98,1481	16,8	1,18	33,3333	6,3	2,13	59,0909
13	1,05	0,07	94,4444	18,6	1,02	47,619	6,5	1,22	57,7922
20	0,92	0,18	70,3704	18,5	2,24	46,8254	6,7	0,98	56,4935
25	0,95	0,09	75,9259	16,5	0,9	30,9524	6,8	1,7	55,8442
31	1	0,07	85,1852	17	2,2	34,9206	6,4	1,42	58,4416
37	1	0,11	85,1852	17,2	1,76	36,5079	6,6	0,82	57,1429
42	0,9	0,055	66,6667	18,4	2,46	46,0317	6,1	1,86	60,3896
49	0,98	0,03	81,4815	19,3	0,52	53,1746	8,6	1,06	44,1558
56	0,92	0,22	70,3704	18,3	1,68	45,2381	7,2	1,97	53,2468
62	0,94	0,03	74,0741	20,4	0,94	61,9048	6,8	1,33	55,8442

Tabella 14. Riepilogo dei risultati e della variazione percentuale delle proprietà meccaniche per il blend 12.

Il blend 12 ha una variazione molto forte al primo giorno pari al 63 %; l'aumento successivo è graduale e ha un picco intorno al 100% per poi stabilizzarsi intorno al 70%; ad ogni modo il modulo è di circa 1 GPa. Lo sforzo a rottura ha un incremento ridotto al giorno 1, per poi aumentare in maniera graduale e costante fino a raggiungere circa il 60% in più rispetto al giorno 0. L'allungamento a rottura ha una variazione inferiore rispetto ai blend precedenti e pari al 35 %; il blend è molto stabile per quanto riguarda l'allungamento mostrando un ulteriore incremento molto ridotto e che arriva massimo al 60 %. Il valore dell'allungamento a rottura al giorno 3 è sostanzialmente uguale a quello valutato al giorno 60.

PHB+EJ 400

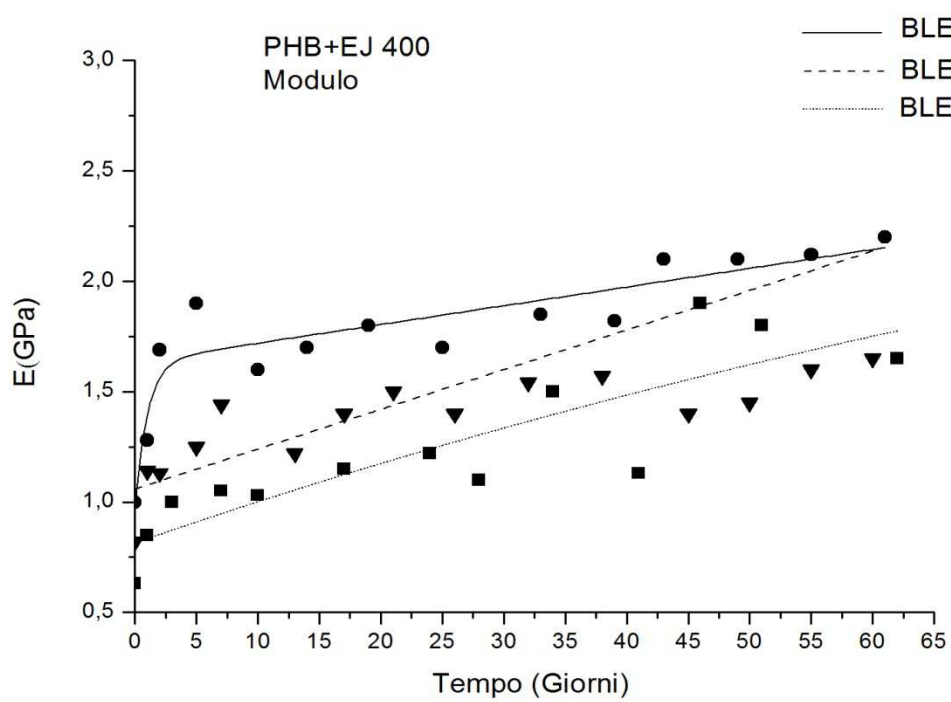


Figura 32. Variazione del modulo nel tempo dei blend 13, 14 e 15.

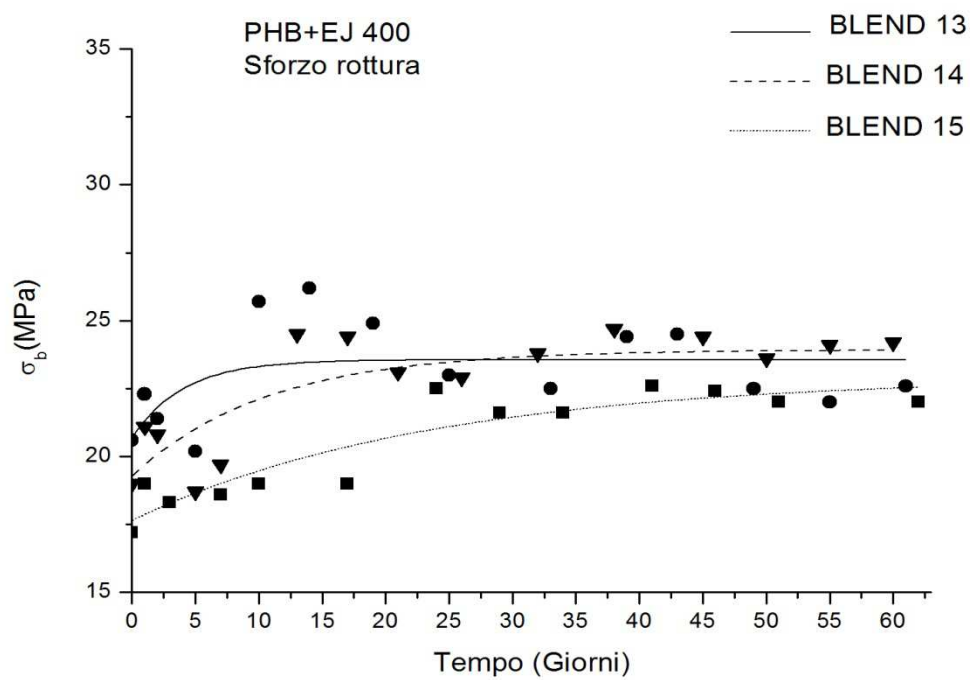


Figura 33. Variazione dello sforzo a rottura nel tempo dei blend 13, 14 e 15.

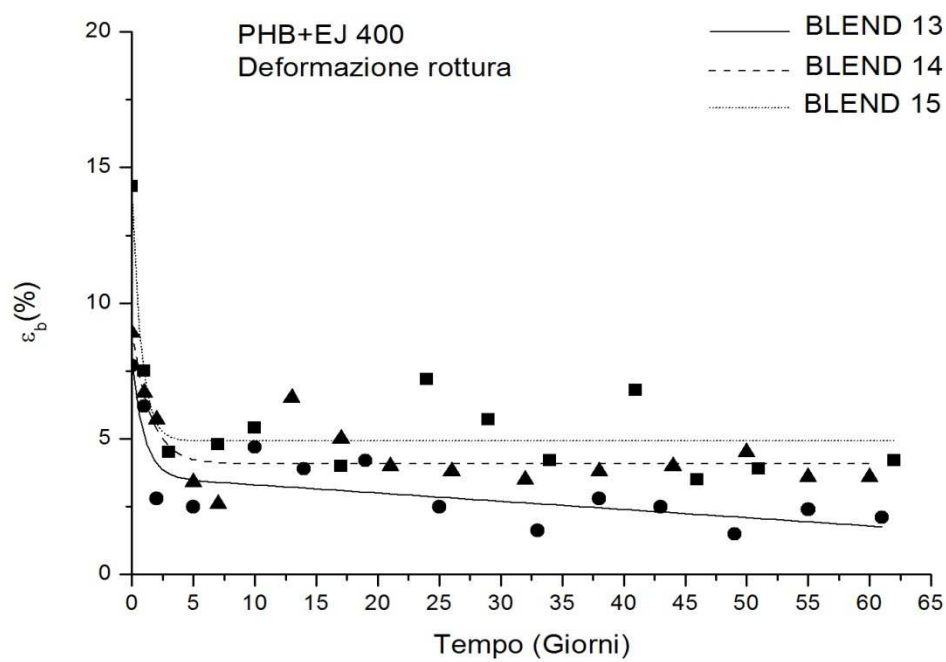


Figura 34. Variazione della deformazione a rottura nel tempo dei blend 13, 14 e 15.

La serie con l'EJ 400 è quella che ha mostrato le prestazioni peggiori. Il modulo elastico del blend 13 è quello più elevato, mentre le miscele 14 e 15 hanno dei valori abbastanza vicini tra loro. Il carico a rottura mostra, invece, dei valori dei blend 13 e 14 paragonabili con il 14 leggermente superiore; il 15 ha invece risultati più bassi. La deformazione a rottura maggiore è invece relativa al blend 15 e superiore rispetto a 13 e 14.

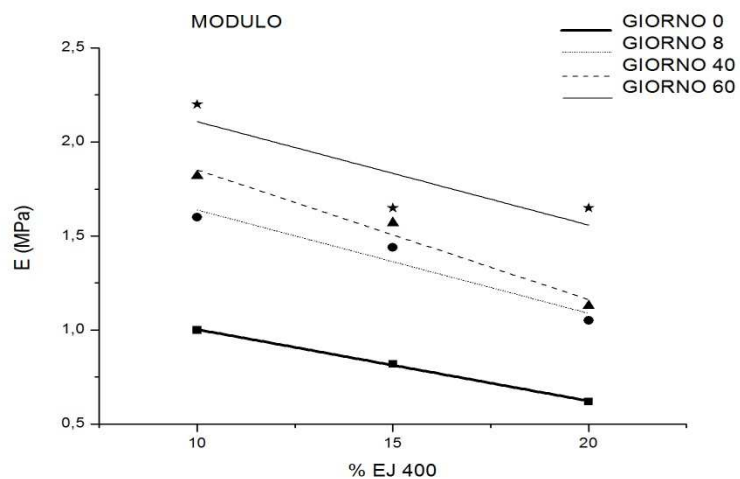


Figura 35. Variazione del modulo al variare della concentrazione dell'EJ 400.

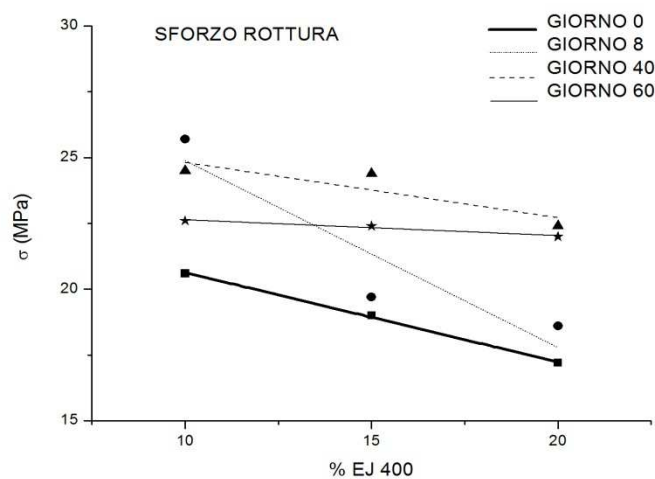


Figura 36. Variazione dello sforzo a rottura al variare della concentrazione dell'EJ 400.

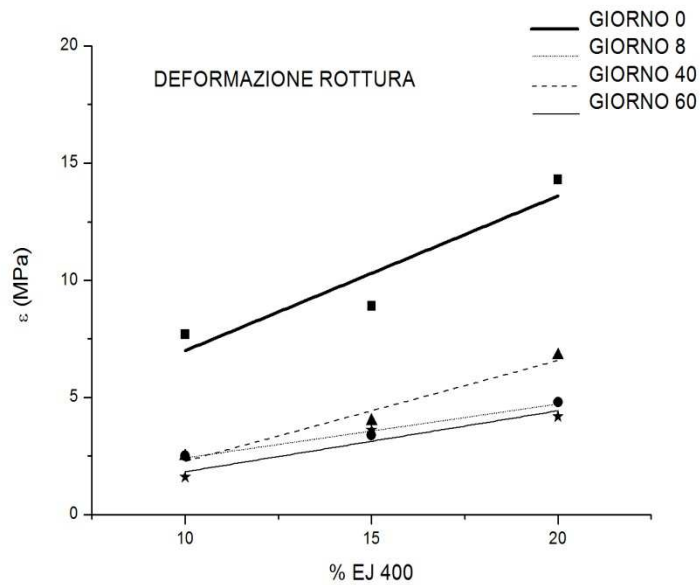


Figura 37. Variazione della deformazione a rottura al variare della concentrazione dell'EJ 400.

Escluso il giorno 60 in cui i valori del modulo dei blend 14 e 15 sono uguali, tutti gli altri giorni possono essere approssimati benissimo da rette. L'andamento dello sforzo è invece estremamente complesso: i dati dei singoli giorni vengono linearizzati in maniera abbastanza efficace ma le pendenze variano in maniera importante nei giorni. La deformazione a rottura invece viene rappresentata bene dalle rette che tendono a schiacciarsi dopo il giorno 8.

Tempo (Giorni)	Modulo (GPa)	Deviaz standard	Var (%)	Sforzo (MPa)	Deviaz standard	Var (%)	Deform (%)	Deviaz standard	Var (%)
0	1	0,176	0	20,6	2,21	0	7,7	2,99	0
1	1,28	0,29	28	22,3	3,6	8,25243	6,2	2	24,1935
2	1,69	0,092	69	21,4	2,29	3,8835	2,8	0,74	79,0323
5	1,9	0,228	90	20,2	2,28	-1,9417	2,5	0,51	83,871
10	1,6	0,15	60	25,7	2,51	24,7573	4,7	1,94	48,3871
14	1,7	0,16	70	26,2	3,24	27,1845	3,9	1,41	61,2903
19	1,8	0,21	80	24,9	4,1	20,8738	4,2	1,9	56,4516
25	1,7	0,13	70	23	2,1	11,6505	2,5	0,1	83,871
33	1,85	0,124	85	22,5	1,58	9,2233	2,1	0,54	90,3226
38	1,82	0,155	82	24,4	2,59	18,4466	2,8	0,784	79,0323
43	2,1	0,088	110	24,5	0,46	18,932	2,5	0,93	83,871
49	2,1	0,107	110	22,5	1,01	9,2233	1,8	0,54	95,1613
55	2,12	0,78	112	22	1,71	6,79612	2,4	1,24	85,4839
61	2,2	0,612	120	22,6	1,14	9,70874	1,9	0,33	93,5484

Tabella 15. Riepilogo dei risultati e della variazione percentuale delle proprietà meccaniche per il blend 13.

Il blend 13 mostra una variazione del modulo nel primo giorno del 28 % con un incremento maggiore nel secondo giorno che arriva al 69 %; l'ulteriore aumento è graduale e ha un forte accrescimento nel giorno 43 arrivando ad una variazione finale del 120 %. Lo sforzo a rottura ha un aumento nel primo giorno del 20 % raggiungendo un massimo nel giorno 14 e subendo un decremento che porta ad avere alla fine del periodo uno sforzo a rottura che si discosta di appena il 5 % rispetto al valore iniziale. L'allungamento subisce una variazione superiore tra il primo e il secondo giorno piuttosto che il primo e il giorno zero (analogamente al modulo) e diminuisce ulteriormente in maniera abbastanza costante raggiungendo alla fine il 100 % di variazione al massimo.

Tempo (Giorni)	Modulo (GPa)	Deviaz standard	Var (%)	Sforzo (MPa)	Deviaz standard	Var (%)	Deform (%)	Deviaz standard	Var (%)
0	0,82	0,09	0	19	3,2	0	8,9	3,1	0
1	1,14	0,29	39,0244	21,1	3,8	11,0526	6,7	2,3	24,7191
2	1,13	0,089	37,8049	20,8	1,1	9,47368	5,7	0,64	35,9551
5	1,25	0,079	52,439	18,7	2,25	-1,5789	3,4	1,2	61,7978
7	1,44	0,239	75,6098	22,8	2,98	20	2,6	1,66	70,7865
13	1,22	0,134	48,7805	24,5	1,03	28,9474	6,5	0,57	26,9663
17	1,4	0,17	70,7317	24,4	1,93	28,4211	5	0,424	43,8202
21	1,5	0,081	82,9268	23,1	0,784	21,5789	4	0,17	55,0562
26	1,4	0,16	70,7317	22,9	3,69	20,5263	3,8	1,85	57,3034
32	1,54	0,146	87,8049	23,8	2,3	25,2632	3,5	0,89	60,6742
38	1,57	0,134	91,4634	24,7	2,517	30	3,8	0,438	57,3034
45	1,4	0,23	70,7317	24,4	3,26	28,4211	4	1,62	55,0562
50	1,45	0,198	76,8293	23,6	2,43	24,2105	4,5	2,17	49,4382
55	1,6	0,131	95,122	24,1	2,33	26,8421	3,6	1,05	59,5506
60	1,65	0,23	101,22	24,2	1,65	27,3684	3,6	0,49	59,5506

Tabella 16. Riepilogo dei risultati e della variazione percentuale delle proprietà meccaniche per il blend 14.

Il blend 14 ha una variazione iniziale superiore nel primo giorno rispetto al blend precedente per poi crescere in maniera meno drastica raggiungendo gradualmente il 90 %. Anche lo sforzo a rottura ha un aumento iniziale inferiore rispetto al blend precedente ma cresce in maniera importante dal giorno 13 raggiungendo un picco al 30 %. L'allungamento a rottura ha un decremento iniziale identico al blend 13 ma una variazione successiva più graduale che porta ad avere un'allungamento massimo dell'61 %.

Tempo (Giorni)	Modulo (GPa)	Deviaz standard	Var (%)	Sforzo (MPa)	Deviaz standard	Var (%)	Deform (%)	Deviaz standard	Var (%)
0	0,63	0,082	0	17,2	2,3	0	14,3	5,1	0
1	0,85	0,131	34,9206	19	3,25	10,4651	7,5	3,4	47,5524
3	1	0,163	58,7302	18,3	2,49	6,39535	4,5	1,06	68,5315
7	1,05	0,153	66,6667	18,6	2,44	8,13953	4,8	1,6	66,4336
10	1,03	0,173	63,4921	19	2,24	10,4651	5,4	1,8	62,2378
17	1,15	0,18	82,5397	19	1,75	10,4651	4	0,713	72,028
24	1,22	0,188	93,6508	22,5	1,42	30,814	7,2	0,91	49,6503
29	1,1	0,14	74,6032	21,6	2,89	25,5814	5,7	1,46	60,1399
34	1,5	0,318	138,095	21,6	0,67	25,5814	4,2	1,97	70,6294
41	1,13	0,07	79,3651	22,6	2,7	31,3953	6,8	1,35	52,4476
46	1,9	0,265	201,587	22,4	3,23	30,2326	3,5	0,368	75,5245
51	1,8	0,282	185,714	22	1,68	27,907	3,9	0,76	72,7273
62	1,65	0,28	161,905	22	2,1	27,907	4,2	1,34	70,6294

Tabella 17. Riepilogo dei risultati e della variazione percentuale delle proprietà meccaniche per il blend 15.

Il blend 15 ha una variazione iniziale del modulo intermedia tra i blend precedenti; la crescita è poi rapida e porta ad un incremento finale molto forte che ha un picco addirittura del 200 %. Lo sforzo a rottura ha una crescita iniziale limitata che tuttavia diventa marcata dopo il giorno 24 rimanendo su livelli del 30 % superiori rispetto al valore iniziale. Contrariamente ai blend 13 e 14, il 15 ha una diminuzione della deformazione a rottura nel giorno 1 molto elevata del 49 % che aumenta poi in modo graduale e raggiunge al massimo il 75 % di variazione rispetto all'allungamento riscontrato al giorno 0.

PHB puro

Il PHB è estremamente difficile da lavorare, e l'estrusione è, per tutti i motivi precedentemente elencati, molto complessa da effettuare rendendo necessario l'utilizzo dei plastificanti. È stato tuttavia possibile stimare la variazione di modulo, sforzo e deformazione a rottura impiegando i dati linearizzati relativi ai blend precedenti. Gli andamenti ottenuti sono stati confermati da quelli individuati in letteratura.

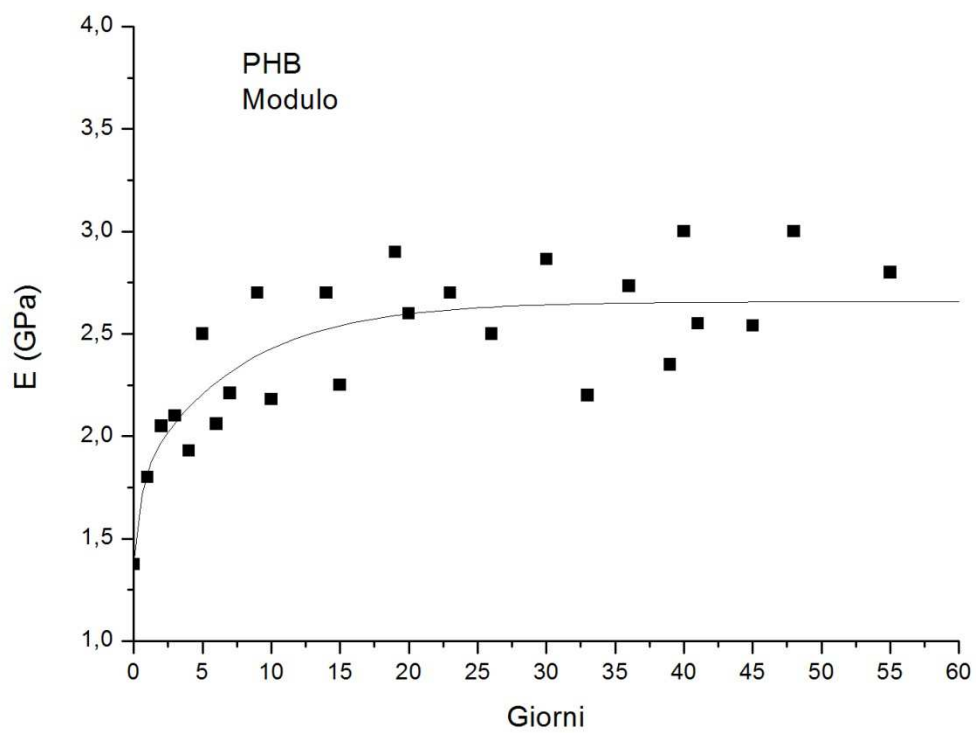


Figura 38. Variazione del modulo nel tempo del PHB.

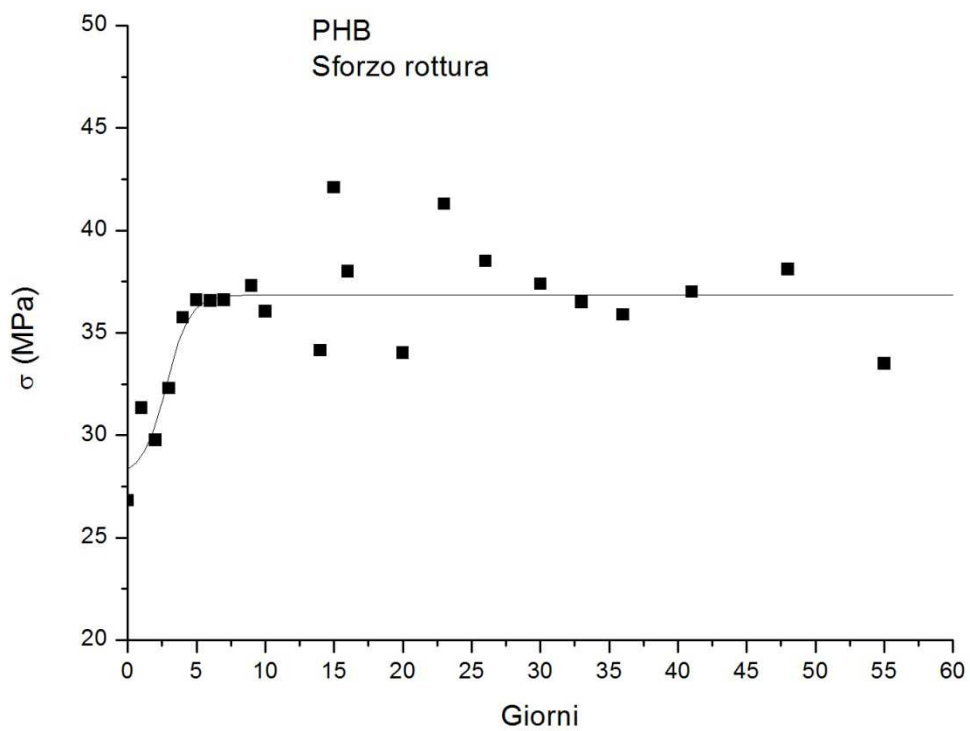


Figura 39. Variazione dello sforzo a rottura nel tempo del PHB.

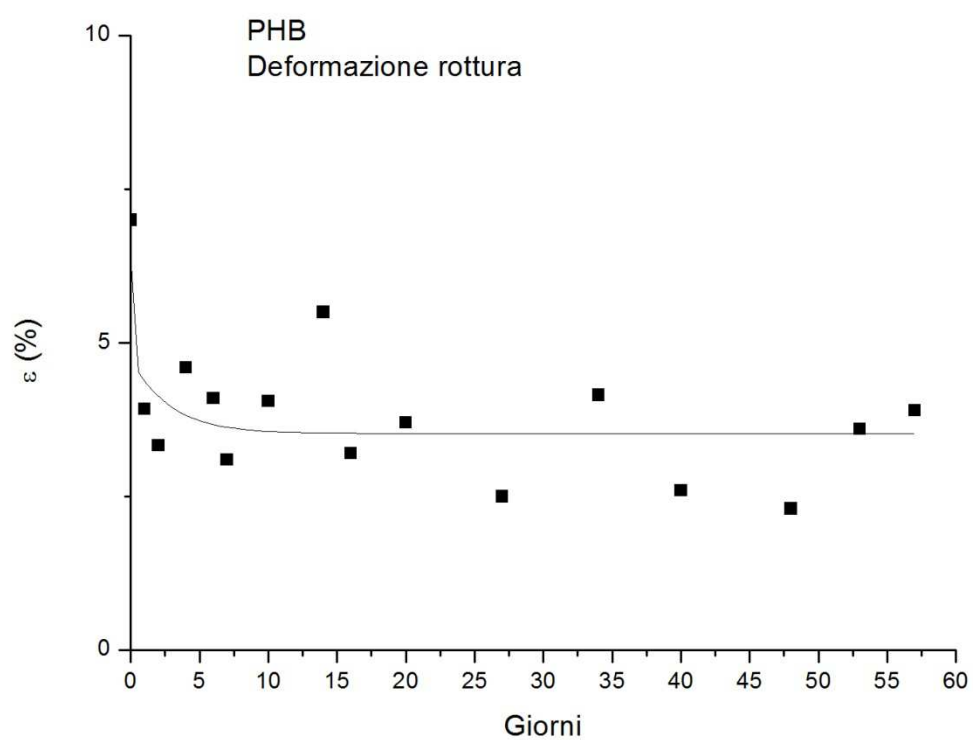


Figura 40. Variazione della deformazione a rottura nel tempo del PHB.

Tempo (Giorni)	Modulo (GPa)	Var (%)	Sforzo (MPa)	Var (%)	Deform (%)	Var (%)
0	1,374	0	26,82	0	7	0
1	1,8	31,00437	31,34	16,85309	3,925	43,92857
2	2,05	49,19942	29,76	10,96197	3,33	52,42857
3	2,1	52,83843	32,3	20,43251		
4	1,93	40,46579	35,75	33,29605	4,6	34,28571
5	2,5	81,95051	36,6	36,46532		
6	2,06	49,92722	36,575	36,37211	4,1	41,42857
7	2,21	60,84425	36,6	36,46532	3,1	55,71429
9	2,7	96,50655	37,3	39,07532		
10	2,18	58,66084	36,05	34,41462	4,05	42,14286
14	2,7	96,50655	34,15	27,33035	5,5	21,42857
15	2,25	63,75546	42,1	56,97241		
16			38	41,68531	3,2	54,28571
19	2,9	111,0626				
20	2,6	89,22853	34,03	26,88292	3,7	47,14286
23	2,7	96,50655	41,3	53,98956		
26	2,5	81,95051	38,5	43,54959		
27					2,5	64,28571
30	2,865	108,5153	37,4	39,44817		
33	2,2	60,11645	36,5	36,09247		
34					4,15	40,71429
36	2,733	98,9083	35,9	33,85533		
39	2,35	71,03348				
40	3	118,3406			2,6	62,85714
41	2,55	85,58952	37	37,95675		
45	2,54	84,86172				
48	3	118,3406	38,1	42,05817	2,3	67,14286
53					3,6	48,57143
55	2,8	103,7846	33,5	24,90679		
57					3,9	44,28571
61	2,4	74,67249	32,5	21,17823		

Tabella 18. Riepilogo dei risultati e della variazione percentuale delle proprietà meccaniche per il PHB puro.

L'andamento delle grandezze è chiaro e porta ad un aumento del modulo e del carico a rottura e ad una riduzione della deformazione a rottura. Il modulo elastico ha una variazione iniziale del 31 % per poi aumentare in maniera considerevole dal giorno 14 attestandosi su una variazione del 100 % circa. Il carico a rottura ha una variazione iniziale del 16 % che raddoppia nell'arco di 3 giorni e si mantiene più o meno costante

discostandosi del 40 % circa dal valore del giorno 0. Per quanto concerne la deformazione a rottura, invece, la diminuzione al primo giorno è molto consistente, precisamente del 43 %, per poi cambiare in maniera non eccessiva raggiungendo uno scostamento del 60 % rispetto al valore iniziale.

Confronto risultati

È chiaro che, a questo punto, è doveroso effettuare un paragone tra i risultati del PHB puro e quelli del PHB miscelato con i vari plastificanti in modo da valutare l'entità dei benefici di questi ultimi, non limitandosi, tuttavia, a considerare unicamente l'aspetto delle proprietà meccaniche.

L'utilizzo dei plastificanti è fondamentale per la lavorabilità del materiale: il PHB è estremamente complesso da lavorare senza l'addizione di queste sostanze soprattutto in una prospettiva industriale con macchinari di maggiori dimensioni dove quindi le problematiche si moltiplicherebbero in maniera esponenziale.

Dal punto di vista meccanico si possono riscontrare delle evidenti differenze per quanto riguarda il modulo : tutte le formulazioni hanno un modulo elastico più basso rispetto a quello del PHB puro con variazioni medie che vanno da un minimo del 20 % del blend 4 ad un massimo del 65 % del blend 12.

Il carico a rottura risulta inferiore in un range che va dal 18 % per il blend 1 al 50 % per il blend 12.

Per quanto riguarda invece l'allungamento a rottura, che è considerato il parametro principale nell'analisi dell'efficacia dei plastificanti, i blend migliori (in maniera particolare l'1, il 2, il 4 e il 12) hanno dei miglioramenti sostanziali rispetto al PHB puro che arrivano a stabilizzarsi su valori approssimativamente del 100 %. Altre miscele hanno ottenuto risultati molto meno soddisfacenti, come i blend 7, 8, 14 e 15, in cui l'effetto sull'allungamento è stato molto ridotto.

Tra tutti i blend studiati sono stati individuati quelli migliori e sono stati analizzati in maniera più estesa e approfondita in modo da stabilirne le proprietà chimiche e

meccaniche (temperatura di transizione vetrosa, temperatura di fusione, grado di cristallinità) tramite ulteriori indagini i cui risultati verranno mostrati nel capitolo successivo.

Di seguito intanto si riportano le variazioni nel tempo delle due miscele rispetto al PHB puro.

Tempo (Giorni)	Var mod (%)	Var sforz (%)	Var def (%)
0	37,40902475	13,12453393	401,4285714
1	34,44444444	17,03892789	205,7324841
2	31,70731707	3,561827957	239,3393393
4	22,27979275	22,7972028	
6	19,41747573	19,07040328	75,6097561
10	19,72477064	19,55617198	77,77777778
15	20,88888889	28,74109264	165,625
20	26,92307692	8,903908316	102,7027027
26	22	17,4025974	216
33	9,090909091	14,52054795	92,77108434
48	29,33333333	16,01049869	260,8695652
55	32,14285714	12,8358209	100

Tabella 19. Confronto di modulo, sforzo e deformazione a rottura tra il blend 1 e il PHB puro.

Confrontando i risultati si può notare che nel tempo lo scostamento tra i valori del modulo e della deformazione a rottura hanno un interessante punto in comune, ovvero la variazione massima si registra al giorno 0 (rispettivamente del 37 % e del 400 %) per poi andare a diminuire nel tempo e portarsi al 32 % e al 100 %. Lo sforzo a rottura invece mantiene una differenza approssimativamente costante rimanendo intorno al 20 %.

I risultati sembrano indicare, di conseguenza, una forte interazione tra i componenti del blend al giorno 0 che va poi a scemare nel tempo indicando una possibile fuoriuscita del plastificante dal blend correlata ad una parziale miscibilità tra PHB e PEG.

Tempo (Giorni)	Var mod (%)	Var sforz (%)	Var def (%)
0	60,69868996	53,02013423	120
1	51,11111111	54,69049138	154,7770701
2	56,09756098	47,24462366	170,2702703
3	51,9047619	51,08359133	
4	43,00518135	56,08391608	60,86956522
7	52,48868778	58,46994536	141,9354839
9	60,37037037	54,95978552	55,55555556
13	61,11111111	45,53440703	18,18181818
20	64,61538462	45,63620335	81,08108108
25	62	57,14285714	63,23529412
31	65,09598604	54,54545455	
37	63,41017197	52,08913649	59,03614458
42	64,70588235	50,27027027	134,6153846
49	67,33333333	49,34383202	273,9130435
56	67,14285714	45,37313433	84,61538462
61	60,83333333	37,23076923	

Tabella 20. Confronto di modulo, sforzo e deformazione a rottura tra il blend 12 e il PHB puro.

L'analisi del blend 12 invece mostra una differenza tra il PHB puro e quello col plastificante che relativamente al modulo ha una variazione al giorno 0 del 60 % che rimane più o meno costante nel tempo; le cinetiche di crescita sono quindi approssimativamente le stesse. Per quanto riguarda lo sforzo a rottura, si registra una variazione iniziale del 53 % che diminuisce nel tempo attestandosi alla fine sul 37 % superiore rispetto al blend precedente. L'allungamento a rottura della miscela è superiore per i primi giorni in maniera marcata ma inferiore rispetto al blend 1; nel tempo poi questa differenza si assottiglia essendo mediamente pari all'80 % . Anche per questa miscela, verosimilmente, non esiste una completa miscibilità.

PHA

Sono di seguito riportati i dati relativi alle miscela di poli-idrossialcanoati menzionata precedentemente (che per semplicità verrà chiamata PHA) e ai blend del PHA con i plastificanti TBC ed EJ 400. I dati mostrano che le proprietà meccaniche sono nettamente migliori per quanto concerne la duttilità quindi l'allungamento a rottura ma vanno a

perdere in modulo e carico a rottura; i risultati migliori si registrano anche per per la miscele priva di plastificanti.

PHA puro

Tempo (Giorni)	Modulo (GPa)	Var (%)	Snerv (MPa)	Var (%)	Def snerv (%)	Var (%)	Sforz (MPa)	Var (%)	Def rott (%)	Var (%)
0	0,36	0	14,7	0	24,3	0	12,1	0	273	0
1	1,05	191,667	17,85	21,4286	20	17,6955	14,4	19,0083	68	75,0916
2	1,21	236,111	17	15,6463	16,175	33,4362	12,8	5,78512	61,7	77,3993
5	0,6	66,6667	18,6	26,5306	15,6	35,8025	14	15,7025	122	55,3114
6	0,62	72,2222	18,3	24,4898	18	25,9259				
7	0,67	86,1111	18,7	27,2109	15,9	34,5679	13,8	14,0496	121	55,6777
8	0,675	87,5	18,425	25,3401	16	34,1564	13,54	11,9008	165	39,5604
11	0,7	94,4444	18,875	28,4014	16,78	30,9465	14,2	17,3554	106	61,1722
13	0,71	97,2222	18,8	27,8912	16,8	30,8642	13,7	13,2231	110	59,707
31	0,64	77,7778	18,6	26,5306	16,5	32,0988	13,8	14,0496	100	63,37

Tabella 21. Riepilogo dei risultati e della variazione percentuale delle proprietà meccaniche per il PHA puro.

La miscela di poli-idrossialcanoati ha un andamento analogo al PHB puro. L'incremento del modulo elastico è elevatissimo nei primi giorni, variando addirittura del 236 % rispetto al giorno 0, e rimanendo poi stabile su una variazione che si aggira intorno al 100 %. Il carico di snervamento cresce nel primo giorno del 21 % cambiando dopo in maniera molto limitata. La deformazione a rottura si riduce nel tempo del 30 % circa. Il carico a rottura ha un'evoluzione molto simile allo snervamento variando poco nell'arco dei 30 giorni. Per quanto concerne invece l'allungamento a rottura, subisce una riduzione del 63 % totale. Da notare un iniziale diminuzione consistente che va poi ad aumentare nel tempo.

PHA+TBC

Tempo (Giorni)	Modulo (GPa)	Var (%)	Snerv (MPa)	Var (%)	Def snerv (%)	Var (%)	Rott (MPa)	Var (%)	Def rott (%)	Var (%)
0	0,24	0	11,1	0	27,2	0	12	0	480	0
1	0,34	41,6667	12,9	16,2162	21,4	21,1679	13,3	10,8333	505	-5,2083
2	0,37	54,1667	13,6	22,5225	22	18,9781	12,8	6,66667	494	-2,9167
3	0,4	66,6667	12,7	14,4144	19,8	27,0073				
6	0,33	37,5	13,6	22,5225	21,5	20,8029	14,7	22,5	594	-23,75
10	0,36	50	14,2	27,9279	20,6	24,0876	12,9	7,5	478	0,41667
15	0,26	8,33	14,4	29,7297	19,5	28,1022	12,1	0,83333	482	-0,4167
21	0,27	12,5	15	35,1351	20	26,2774	12,4	3,33333	460	4,16667
25	0,35	45,8333	14,9	34,2342	18,6	31,3869	12,9	7,5	472	1,66667
30	0,34	41,6667	15	35,1351	19,5	28,1022	13	8,33333	450	6,25

Tabella 22 . Riepilogo dei risultati e della variazione percentuale delle proprietà meccaniche per il blend 16.

L'analisi del blend 16 mostra che il modulo elastico ha nell'arco dei 30 giorni un incremento importante nel primo giorno per poi rimanere sostanzialmente costante nel resto del tempo; si riscontrano delle variazioni minime che raggiungono uno scostamento massimo del 66 % rispetto al valore iniziale. Il carico di snervamento subisce un incremento costante che raggiunge un massimo del 35 % rispetto al valore iniziale. La deformazione in cui si individua lo snervamento diventa progressivamente minore e varia del 30 % rispetto all'inizio. Il carico a rottura subisce un progressivo incremento che è comunque molto contenuto raggiungendo una variazione massima del 22,5 % ma poi subendo una riduzione. La deformazione a rottura ha un andamento abbastanza particolare in quanto subisce un iniziale aumento ma poi diminuisce mantenendosi comunque su livelli molto elevati e raggiungendo il 450 % con una variazione del 6,25 % rispetto al giorno 0.

Tempo (Giorni)	Modulo (GPa)	Var (%)	Snerv (MPa)	Var (%)	Def snerv (%)	Var (%)	Rott (MPa)	Var (%)	Def rott (%)	Var (%)
0	0,38	0	8,9	0	21,8	0	9,9	0	492	0
1	0,25	-34,211	11	23,5955	28	-28,44				
2	0,28	-26,316	11,4	28,0899	25,1	-15,138	11,7	18,1818	501	-1,8293
3	0,35	-7,8947	12,7	42,6966	22,8	-4,5872	10	1,0101	499	-1,4228
5	0,32	-15,789	12,3	38,2022	23,7	-8,7156	13,4	35,3535	617	-25,407
7	0,33	-13,158	12,3	38,2022	24,2	-11,009				
10	0,3	-21,053	11,6	30,3371	25,6	-17,431	11,4	15,1515	628	-27,642
15	0,3	-21,053	12,8	43,8202	23,4	-7,3394	12,8	29,2929	600	-21,951
20	0,28	-26,316	11,9	33,7079	25,6	-17,431	11,6	17,1717	548	-11,382
25	0,28	-26,316	12	34,8315	22,6	-3,6697	12,4	25,2525	547	-11,179
29	0,27	-28,947	11,2	25,8427	24,5	-12,385	12,7	28,2828	648	-31,707

Tabella 23. Riepilogo dei risultati e della variazione percentuale delle proprietà meccaniche per il blend 17.

Il blend 17 ha relativamente al modulo elastico un andamento particolare in quanto subisce un progressiva diminuzione rispetto al valore misurato al giorno 0; nel tempo quindi il materiale diventa meno fragile discostandosi del 28 % rispetto al valore iniziale. Il carico di snervamento subisce un incremento nel tempo mostrando tuttavia un picco intorno al giorno 7 e poi diminuendo leggermente e arrivando ad una variazione del 25 %. Lo snervamento subisce un aumento che si aggira intorno al 17 % e che è in linea con i risultati del modulo. Il carico a rottura subisce un aumento progressivo che tuttavia è abbastanza stabile e si aggira sul 30 %. La deformazione a rottura, contrariamente a quanto ci si poteva aspettare, subisce un progressivo aumento arrivando a valori di allungamento che si aggirano sul 600 % a fronte di un allungamento iniziale del 490 %.

Tempo (Giorni)	Modulo (GPa)	Var (%)	Snerv (MPa)	Var (%)	Def snerv (%)	Var (%)	Rott (MPa)	Var (%)	Def rott (%)	Var (%)
0	0,31	0	7,3	0	30,8	0	9,5	0	584	0
1	0,15	-51,613								
2	0,23	-25,806	10,3	41,0959	26,5	13,961	10,7	12,6316	617	-5,6507
3	0,32	3,22581	10,7	46,5753	26	15,5844	10,7	12,6316	512	12,3288
5	0,28	-9,6774	10	36,9863	27,7	10,0649	10,8	13,6842	588	-0,6849
7	0,23	-25,806	10,4	42,4658	26,2	14,9351				
10	0,29	-6,4516	12,1	65,7534	26,7	13,3117	13,1	37,8947	590	-1,0274
15	0,26	-16,129	10,5	43,8356	26,3	14,6104	12,9	35,7895	621	-6,3356
20	0,21	-32,258	10,7	46,5753	26,6	13,6364	11,3	18,9474	629	-7,7055
25	0,26	-16,129	10,6	45,2055	25,2	18,1818	11,8	24,2105	636	-8,9041
29	0,25	-19,355	10,4	42,4658	25,2	18,1818	10,5	10,5263	620	-6,1644

Tabella 24. Riepilogo dei risultati e della variazione percentuale delle proprietà meccaniche per il blend 18.

Il blend 18 è molto simile a quello precedente. Il modulo ha un andamento sostanzialmente identico in quanto subisce (eccetto un picco al giorno 3) una progressiva diminuzione che arriva al massimo al 32,2 %. Il carico di snervamento subisce invece un incremento nei primi due giorni del 41 % che poi si mantiene costante nell'arco dei 30 giorni e raggiunge il 46,5 %. La deformazione a snervamento è caratterizzata da una diminuzione iniziale del 13 % per poi variare successivamente in maniera ridotta. Il carico a rottura subisce un aumento che mostra un picco al giorno 10 per poi decrescere e portare ad una variazione finale del 10 %. La deformazione a rottura ha, come il blend 17, un incremento nel tempo ma meno marcato del blend precedente attestandosi ad una variazione del 6 % rispetto alle condizioni iniziali.

Tempo (Giorni)	Modulo (GPa)	Var (%)	Snerv (MPa)	Var (%)	Def snerv (%)	Var (%)	Rott (MPa)	Var (%)	Def rott (%)	Var (%)
0	0,195	0	8	0	32,3	0	8,2	0	598	0
1	0,2	2,5641	8,5	6,25	28,2	12,6935	8,7	6,09756	523	12,5418
2	0,23	17,9487								
3	0,23	17,9487	10	25	22,3	30,9598	9,8	19,5122	602	-0,6689
7	0,23	17,9487	9,4	17,5	25,3	21,6718				
10	0,25	28,2051	9,11	13,875	27,5	14,8607	8,9	8,53659	522	12,709
15	0,22	12,8205	9,7	21,25	23,8	26,3158	10,2	24,3902	590	1,33779
21	0,24	23,0769	10,3	28,75	24,1	25,387	11,6	41,4634	566	5,35117
25	0,2	2,5641	9,1	13,75	27	16,4087	10	21,9512	657	-9,8662
30	0,19	-2,5641	9,2	15	29,8	7,73994	9,6	17,0732	620	-3,6789

Tabella 25. Riepilogo dei risultati e della variazione percentuale delle proprietà meccaniche per il blend 19.

L'analisi del blend 19 mostra che il modulo elastico rimane praticamente invariato nell'arco del mese avendo una differenza tra il valore iniziale e il valore finale di appena il 2,5 %. Il carico di snervamento subisce un incremento con un picco intorno ai 20 giorni che porta ad una variazione finale del 15 %. La deformazione alla quale si riscontra lo snervamento subisce una diminuzione del tempo con una variazione massima del 30 %. Il carico a rottura subisce un incremento abbastanza contenuto con un andamento analogo al carico di snervamento. La deformazione a rottura ha un andamento che si può definire

altalenante in quanto subisce un iniziale riduzione per poi aumentare in maniera elevata e raggiungere una deformazione a rottura del 650 % cioè il 10 % in più rispetto al giorno iniziale.

PHA+EJ 400

Tempo (Giorni)	Modulo (GPa)	Var (%)	Snerv (MPa)	Var (%)	Def snerv (%)	Var (%)	Rott (MPa)	Var (%)	Def rott (%)	Var (%)
0	0,21	0	11,1	0	21,1	0	14	0	575	0
1	0,3	42,8571	12,2	9,90991	22,5	-6,6351	13,7	-2,1429	492	14,4348
3	0,33	57,1429	12,6	13,5135	23,8	-12,796	13,7	-2,1429	545	5,21739
7	0,39	85,7143	14,25	28,3784	18,85	10,6635	13,1	-6,4286	490	14,7826
10	0,32	52,381	13,3	19,8198	20,7	1,89573	12,8	-8,5714	581	-1,0435
15	0,36	71,4286	14,2	27,9279	18	14,6919	14	0	557	3,13043
21	0,45	114,286	13,9	25,2252	20,7	1,89573	12,3	-12,143	553	3,82609
25	0,38	80,9524	14,1	27,027	20,4	3,31754	13,1	-6,4286	512	10,9565
30	0,35	66,6667	14,4	29,7297	20,5	2,8436	14,9	6,42857	597	-3,8261

Tabella 26. Riepilogo dei risultati e della variazione percentuale delle proprietà meccaniche per il blend 20.

L'analisi del blend 20 mostra che il modulo elastico subisce un importante incremento nel primo giorno del 43 % per poi aumentare ulteriormente e arrivare al 114 % rispetto al giorno 0. Il carico di snervamento subisce un aumento costante e raggiunge un innalzamento del 30 % rispetto al valore iniziale. La deformazione a cui si riscontra lo snervamento rimane praticamente costante subendo una ridottissima variazione nel tempo. Il carico a rottura varia in maniera limitata oscillando sempre tra i 13 e 14 MPa. L'allungamento a rottura ha, invece, una diminuzione iniziale consistente per poi stabilizzarsi a valori molto prossimi a quello del giorno 0.

Tempo (Giorni)	Modulo (GPa)	Var (%)	Snerv (MPa)	Var (%)	Def snerv (%)	Var (%)	Rott (MPa)	Var (%)	Def rott (%)	Var (%)
0	0,24	0	9,1	0	29	0	12,9	0	625	0
1	0,43	79,1667	11,7	28,5714	24,7	14,8276	14,7	13,9535	608	2,72
2	0,34	41,6667	11,8	29,6703	27	6,89655	11,3	-12,403	583	6,72
4	0,37	54,1667	12,2	34,0659	21,5	25,8621	14	8,52713	626	-0,16
7	0,4	66,6667	12,2	34,0659	21,9	24,4828	11,2	-13,178	554	11,36
9	0,3	25	12,3	35,1648	26	10,3448	14,6	13,1783	585	6,4
15	0,3	25	12,8	40,6593	23,5	18,9655	11,1	-13,953	462	26,08
20	0,3	25	12,9	41,7582	24,4	15,8621	11,5	-10,853	525	16
25	0,32	33,3333	12,5	37,3626	23,8	17,931	11,5	-10,853	500	20
29	0,32	33,3333	13	42,8571	25,8	11,0345	14,2	10,0775	536	14,24

Tabella 27. Riepilogo dei risultati e della variazione percentuale delle proprietà meccaniche per il blend 21.

Il blend 21 mostra un andamento particolare in quanto subisce una variazione notevolissima nel primo giorno e pari al 79 % e poi una progressiva riduzione che porta ad un cambiamento del 33,3 % rispetto al giorno 0. Il carico di snervamento ha un incremento iniziale del 28,5 % per poi avere un cambiamento contenuto con una variazione finale del 42 % rispetto al valore iniziale. Lo snervamento subisce invece un incremento abbastanza evidente che si manifesta una variazione del 20 % circa. Il carico a rottura è caratterizzato da uno scattering importante che porta comunque ad avere un valore finale superiore a quello iniziale del 10 %. La deformazione a rottura è abbastanza costante nella prima settimana, per poi avere una riduzione che si stabilizza a circa un 20 %.

Tempo (Giorni)	Modulo (GPa)	Var (%)	Snerv (MPa)	Var (%)	Def snerv (%)	Var (%)	Rott (MPa)	Var (%)	Def rott (%)	Var (%)
0	0,17	0	8	0	28,4	0	11,5	0	635	0
1	0,4	135,294	9,4	17,5	24,3	14,4366	11,1	-3,4783	536	15,590551
2	0,25	47,0588	10,2	27,5	18	36,6197	11,2	-2,6087	575	9,4488189
4	0,27	58,8235	10	25	20,8	26,7606	11,3	-1,7391	649	-2,204724
7	0,28	64,7059	10,5	31,25	25	11,9718	10,2	-11,304	588	7,4015748
11	0,24	41,1765	10,3	28,75	23,9	15,8451	11,1	-3,4783	574	9,6062992
15	0,28	64,7059	9,9	23,75	27,4	3,52113	9,6	-16,522	565	11,023622
20	0,23	35,2941	10,9	36,25	24,3	14,4366	10,4	-9,5652	580	8,6614173
25	0,23	35,2941	10,4	30	25,2	11,2676	10,3	-10,435	610	3,9370079
30	0,29	70,5882	10,7	33,75	26,3	7,39437	11,6	0,86957	638	-0,472441

Tabella 28. Riepilogo dei risultati e della variazione percentuale delle proprietà meccaniche per il blend 22.

Analogamente alla serie del TBC anche per la serie con il plastificante EJ 400 i blend intermedi hanno caratteristiche simili. In maniera particolare anche il blend 22 ha, relativamente al modulo, un picco nel primo giorno per poi mostrare una diminuzione nel secondo giorno e rimanere tale per tutto l'arco dei 30 giorni. Il carico di snervamento subisce un incremento nei primi due giorni per poi rimanere sostanzialmente costante e discostarsi del 30 % circa rispetto al valore di partenza. Lo snervamento subisce un aumento che sopraggiunge dopo 4 giorni rimanendo dopo pressochè costante e pari al 25 %. I risultati del carico e della deformazione a rottura mostrano delle variazioni nel tempo minime.

Tempo (Giorni)	Modulo (GPa)	Var (%)	Snerv (MPa)	Var (%)	Def snerv (%)	Var (%)	Rott (MPa)	Var (%)	Def rott (%)	Var (%)
0	0,14	0	8,3	0	40,1	0	8,2	0	606	0
1	0,15	7,14286	10,1	21,6867	31,8	20,6983	9,8	19,5122	649	-7,0957
3	0,19	35,7143	8,6	3,61446	27,6	31,1721	11,6	41,4634	665	-9,736
7	0,19	35,7143	10,1	21,6867	26,1	34,9127	11,4	39,0244	614	-1,3201
11	0,25	78,5714	9,15	10,241	25	37,6559	9,8	19,5122	608	-0,33
15	0,26	85,7143	10	20,4819	27,4	31,6708	10,1	23,1707	622	-2,6403
20	0,2	42,8571	9,8	18,0723	25,8	35,6608	11,1	35,3659	696	-14,851
25	0,24	71,4286	9,5	14,4578	27,6	31,1721	10,5	28,0488	621	-2,4752
30	0,18	28,5714	12,3	48,1928	25,9	35,4115	12,3	50	646	-6,6007

Tabella 29. Riepilogo dei risultati e della variazione percentuale delle proprietà meccaniche per il blend 23.

Come per la serie precedente il blend 23 è caratterizzato dal modulo elastico più basso; l'incremento nell'arco dei 30 giorni è del 71 %. Lo snervamento subisce un incremento che è abbastanza altalenante e si attesta al 48 %. La deformazione a cui si riscontra lo snervamento subisce una sensibile riduzione iniziale, mantenendo poi un valore sostanzialmente costante dal giorno 3. Il carico a rottura ha un aumento del 20 % nel primo giorno e raddoppia nel terzo giorno, subendo poi un piccolo ulteriore aumento fino al 50 %. La deformazione è simile al blend precedente e subisce un piccolo aumento nel tempo portando ad una variazione finale del 6 %.

Confronto risultati

Tutti i blend precedenti erano caratterizzati da allungamenti che si aggiravano tra il 3 e il 7 %; quelli presentati di seguito hanno allungamenti che vanno anche oltre il 600 % e che quindi possono competere anche con il polietilene e il polipropilene. Ovviamente il modulo elastico è nettamente inferiore essendo più o meno $1/6$ rispetto alle miscele di PHB; i carichi a rottura sono tra $1/2$ e $1/3$ rispetto agli altri blend. L'ordine di grandezza delle proprietà meccaniche li avvicina alle prestazioni delle gomme.

In questi materiali sono stati inoltre riscontrati in maniera chiara ed evidente fenomeni di snervamento.

Un'analisi più approfondita dei risultati mostra che la serie del TBC è caratterizzata da moduli elastici inversamente proporzionali alla percentuale di plastificante, con il blend 19 che ha un modulo pari a quasi la metà rispetto al 16. Sia il carico di snervamento che quello di rottura seguono lo stesso trend fornendo risultati attesi. Per quanto riguarda la deformazione a rottura il comportamento è imprevedibile soprattutto alla luce dei risultati precedenti del PHA e anche del PHB; con il tempo, infatti, l'allungamento a rottura incrementa per i blend 17, 18 e 19; il 16 subisce invece una riduzione dell'allungamento che è comunque estremamente contenuto e pari al 6 %. La variazione maggiore è quella del blend 17 che ha un incremento dell'allungamento nell'arco dei 30 giorni del 31 % rispetto al giorno 0.

La serie dell'EJ ha dei risultati abbastanza simili per quanto riguarda il modulo elastico. Il blend 20 è quello più rigido, mentre il 23 quello più duttile; si può tuttavia notare una certa vicinanza tra i valori dei blend 20 e 21. Tutti i carichi di snervamento subiscono un incremento con valori tra il 30 e il 50 % superiori rispetto al giorno 0; da notare come il carico finale del blend 23 superi quello del 22. Il carico a rottura rimane pressoché invariato per le miscele 19 e 22, mentre subisce una crescita per le altre formulazioni, in maniera particolare per la 23. Per quanto concerne, invece, la deformazione a rottura, questa rimane sostanzialmente invariata nell'arco del mese tranne che per il blend 21 che subisce una diminuzione del 15 %.

Analizzando parallelamente le prestazioni delle due miscele si può riassumere che:

- il modulo elastico è approssimativamente identico;
- il carico di snervamento risulta leggermente superiore per la serie con l'EJ 400;
- la deformazione a snervamento è molto simile tranne che per le miscele con il 20 % di plastificante, dove il blend 23 ha un valore inferiore rispetto al 19;
- il carico a rottura per la serie con l'EJ 400 è superiore per ogni formulazione;
- gli allungamenti a rottura sono un pò più complessi: confrontando le serie con il 5 % di plastificante il blend con l'EJ ha risultati nettamente migliori, per le miscele al 10 % il TBC ha una resa migliore, mentre per le restanti miscele i risultati sono molto simili.

Svolgendo invece un confronto con i risultati del PHA puro si può riscontrare una riduzione media del 50 % ad opera dei plastificanti. I carichi di rottura e snervamento diminuiscono ma in misura minore rispettivamente di valori intorno al 38 e al 21 %. Le differenze sostanziali si riscontrano tuttavia dal confronto degli allungamenti a rottura, dove si valutano dei miglioramenti molto grandi anche del 500 %.

Questi risultati sono confermati dalla letteratura: le miscele di polimeri simili hanno delle caratteristiche meccaniche più flessibili. Si riscontrano numerosi studi relativi a miscele di PHB e PHBV (poli-idrossivalerato) in cui si ottengono allungamenti a rottura nettamente superiori (13) (7). Ulteriori studi riguardano miscele con poli-idrossialcanoati come il poli-idrossiottanoato, il poli-idrossidecanoato o il poli-idrossidodecanoato dove si ottengono dei risultati molto simili a quelli ottenuti nei nostri esperimenti (7).

Investigando le cause di questo comportamento si possono considerare differenti aspetti. È possibile, in primis, sostenere che l'aggiunta di un polimero con caratteristiche simili si comporta come un plastificante (24). È stato, inoltre, riscontrato un minor grado di cristallinità che determina una minore presenza di zone fragili e di conseguenza una duttilità superiore e con un contestuale incremento della resistenza all'urto (7).

4. Risultati analisi termiche e morfologiche

I blend 1 e 12 sono stati studiati in maniera più estesa e approfondita in modo da fornire una spiegazione al comportamento meccanico e capire le conseguenze dell'aggiunta dei plastificanti sulle proprietà chimiche e sulla morfologia.

Per raggiungere questi obiettivi è stata effettuata un'analisi con il DSC, il SEM e la TGA.

Le miscele

Come già affermato in precedenza effettuare la miscelazione di due o più polimeri non è semplice a causa dell'estrema complessità delle catene. Da un punto di vista ideale due o più polimeri possono essere uniti in modo da formare prodotti che abbiano le proprietà e le caratteristiche desiderate. Nella realtà la miscibilità, da un punto di vista termodinamico, è regolata dal ΔG di mescolamento: se è negativo è favorita, se è positivo non lo è. I contributi al ΔG sono essenzialmente due: quello entalpico e quello entropico (23).

Per le motivazioni appena descritte spesso si formano dei blends caratterizzati dalla presenza di fasi distinte separate da un'interfase che diventa controproducente, di solito, a causa della scarsa adesione tra le fasi che conferisce al materiale proprietà meccaniche peggiori rispetto ai singoli polimeri.

Un concetto importantissimo è quello della compatibilità che rappresenta la miscelamento totale a livello molecolare. Nel caso delle macromolecole anche dei sistemi eterogenei possono essere definiti compatibili nonostante mostrino separazione di fase e una doppia transizione vetrosa. La compatibilità può essere definita la dimensione relativa delle fasi separate valutabile tramite DSC, DMS, TMA, NMR. La compatibilità è valutabile tramite un "numero di compatibilità" che confronta una dimensione caratteristica con la dimensione media dei domini della fase dispersa. Se questo rapporto tende ad infinito si può considerare il sistema compatibile. Nel caso questo rapporto tendesse invece a 0 significherebbe che si possono individuare le due fasi separate e che si possono osservare due T_g distinte; se fossero compatibili solo una transizione verrebbe

identificata. Si può verificare un caso limite di semicompatibilità in cui si ha una sorta di transizione estesa tra le due T_g .

Alla luce dei risultati del capitolo precedente è chiaro tuttavia con il miscelamento tra macromolecole simili è favorito e consente di migliorare le proprietà meccaniche in maniera esponenziale: le macromolecole che compongono il PHA sono simili tra loro in quanto appartenenti esclusivamente alla famiglia dei poli-idrossialcanoati. Il confronto tra i risultati del PHB puro e le miscele mostrano molto bene questo comportamento. L'analisi al SEM consente di evidenziare sostanziali differenze anche da un punto di vista morfologico tra il PHB e le miscele.

Sono stati sviluppati alcuni modelli che consentono di prevedere la miscelazione ma nessuno di questi è esaustivo a causa della grande varietà dei polimeri esistenti; tuttavia, tra i vari modelli elaborati, si può affermare che il migliore è quello di Flory-Huggins: è abbastanza retrodatato ma in numerosi casi fornisce dei risultati buoni.

I plastificanti

Si definisce plastificante un composto chimico che permette di ridurre la rigidità di un polimero amorfo (24). Interagendo con le catene polimeriche a livello molecolare permette di ridurre la viscosità e ottenere un migliore scivolamento e quindi incrementa la mobilità e rende più semplici i cambiamenti di conformazione molecolare; questo si evince dalla riduzione della temperatura di transizione vetrosa. Un ulteriore effetto che apporta il plastificante è l'aumento nella processabilità.

Le caratteristiche che deve possedere un polimero per essere definito plastificante sono essenzialmente tre:

- essere compatibile a livello molecolare;
- avere una T_g abbastanza bassa da consentire di ridurre quella del polimero da plasticizzare;
- avere un peso molecolare abbastanza grande in modo da giustificare il termine polimero, e non oligomero.

Nella realtà il concetto di plastificante è però molto più ampio e ha un'applicazione più estesa in quanto si può chiamare plastificante qualsiasi polimero di un blend che abbia una T_g più bassa rispetto a quella del polimero di riferimento, e che quindi consenta di abbassare la T_g nel blend.

Se il polimero da plastificare è semicristallino, il plastificante riduce la temperatura di fusione e il grado di cristallinità. Il sistema che si viene a formare è costituito da un blend compatibile nella fase amorfa mentre la quantità che va nella fase cristallina è molto ridotta ma comunque presente (27). Apparentemente si formano, di conseguenza, due fasi distinte con differenti composizioni, ma il sistema è definito, comunque, compatibile.

L'efficacia dell'azione di un plastificante può essere valutata in vari modi e con numerosi parametri semiempirici: il rapporto di diluizione, l'abbassamento della T_g , proprietà elettriche e meccaniche, viscosità del fuso (24).

Struttura PHB

Il PHB rientra nella schiera di polimeri semicristallini (come il policarbonato bisfenolo-A e il polipropilene sindiotattico) caratterizzati dalla presenza di una struttura composta non dalle due fasi canoniche, ovverosia quella amorfa e quella cristallina, ma da tre fasi di cui una cristallina e due amorse.

Le fasi amorse si differenziano per vari aspetti tra cui l'"accoppiamento" con la fase cristallina, una differente permeabilità e solubilità con gas e vapori e le caratteristiche meccaniche: quella che viene solitamente chiamata "fase amorfa mobile" (MAF) risente della temperatura di transizione vetrosa subendo una parziale immobilizzazione delle catene; la "fase amorfa rigida" (RAF) rimane in uno stato vetroso al di sopra della T_g . Occorre sottolineare che da un punto di vista prettamente termodinamico le due fasi non si differenziano ma possiedono comunque una differente mobilità.

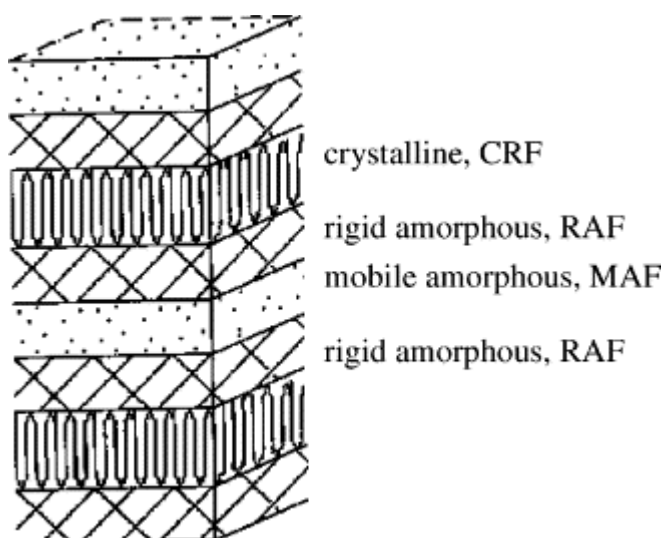


Figura 41. Rappresentazione schematica della struttura del PHB

La figura 41 mostra chiaramente il concetto di “differente accoppiamento” delle fasi amorfe con la fase cristallina; sostanzialmente la RAF circonda la fase cristallina e tende ad imprigionare la MAF che non ha una connessione diretta con la zona cristallina.

La presenza di queste due differenti fasi è ormai un dato di fatto per numerosi polimeri e influisce notevolmente sulle caratteristiche meccaniche: il diverso accoppiamento precedentemente menzionato modifica, infatti, la risposta del materiale ad un stress meccanico. L'utilizzo del modello delle due fasi non permette una buona previsione dei risultati di alcune proprietà meccaniche.

Il fenomeno del rilassamento dello sforzo che avviene alla T_g è inferiore rispetto a quello atteso in base alla frazione non cristallina individuata con il modello delle due fasi: è perciò necessaria la presenza di una frazione che non sia cristallina ma che comunque non partecipi a questo fenomeno.

È di estrema importanza il fatto che le quantità della fase cristallina, della RAF e della MAF variano con il tempo andando a modificare le proprietà meccaniche del materiale. I risultati che vengono presentati mostrano questa variazione nel tempo in modo da correlarla al cambiamento delle proprietà meccaniche mostrato chiaramente nel precedente capitolo.

Gli studi approfonditi condotti relativamente alla struttura del PHB hanno decretato l'assenza di variazioni nella quantità della RAF nell'intervallo tra la temperatura di

cristallizzazione e alla T_g , indicando quindi che la RAF si forma durante il processo di cristallizzazione e nel processo ulteriore di raffreddamento fino alla T_g non c'è un'ulteriore vetrificazione. È stato inoltre stabilito con certezza che la fusione avviene all'inizio del processo endotermico di fusione dei cristalli.

Analisi DSC

I blend 1 e 12 sono stati analizzati al DSC in modo da valutare le quantità e le variazioni nel tempo della frazione cristallina, della RAF e di conseguenza della MAF, della temperatura di transizione vetrosa e della temperatura di fusione.

Lo studio è stato condotto utilizzando un DSC modello Q 200 della TA instruments con campioni di circa 20 milligrammi posti in capsule di alluminio.

Nel lavoro è stata impiegata la tecnica della modulazione della temperatura (TMDSC) che si distingue rispetto a quella standard del DSC in quanto l'incremento della temperatura e il flusso di calore sono sinusoidali (26).

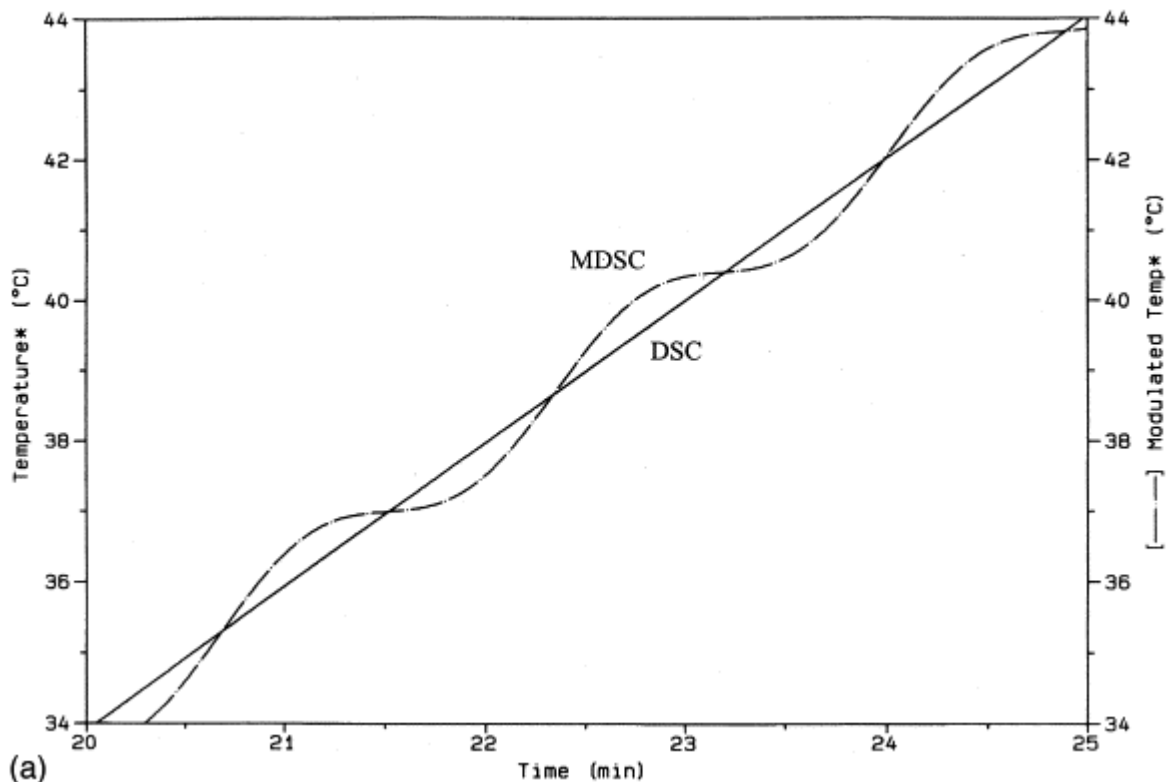


Figura 42. Confronto del profilo di temperatura del DSC standard e modulato.

La figura 42 mostra chiaramente la differenza: nella tecnica modulata si imposta un aumento della temperatura analogamente al DSC convenzionale ma in più occorre definire un'ampiezza e un periodo. Le analisi sono state effettuate nel range tra -100 e 200 °C con una velocità di riscaldamento di 2 °C/min, un'ampiezza della temperatura di 1,27 °C e un periodo di 60 secondi.

La calibrazione dello strumento è complessa e di fondamentale importanza per poter ottenere dei risultati soddisfacenti.

Questa tecnica ha riscosso negli ultimi anni un notevole successo in quanto consente di ottenere dei risultati più accurati e di ovviare al problema della sovrapposizione degli effetti che si verifica in alcune transizioni termiche: alla T_g sono presenti in concomitanza i fenomeni della variazione della capacità termica e del rilassamento entalpico (26); per poter calcolare la RAF è necessario l'utilizzo della TMDSC in quanto deve essere valutata la variazione del calore specifico (C_p) alla T_g .

Dall'equazione che lega il flusso di calore con il calore specifico, il flusso viene separato in due contributi : uno è funzione del C_p e dalla velocità di cambiamento della temperatura e l'altra è funzione della temperatura e del tempo. Nel DSC convenzionale i due contributi vengono sommati; nel TMDSC sono distinti il flusso totale e due componenti che sono la capacità termica o flusso di calore reversibile e la componente cinetica o flusso di calore irreversibile. Alla transizione vetrosa la capacità termica è associata al flusso reversibile; invece i fenomeni di rilassamento entalpico, cristallizzazione, evaporazione, decomposizione sono legati al flusso non reversibile (26).

Al di sotto della temperatura di transizione vetrosa della MAF e al di sopra della temperatura di fusione il C_p può essere valutato come quello rispettivamente del PHB solido e liquido. Nelle temperature intermedie, invece, si può evidenziare la presenza di una serie di variazioni; tra queste è presente uno scalino alla T_g che viene associato ad una mobilitazione della MAF. Per poter quantificare la RAF è necessario confrontare la variazione del C_p del materiale totalmente amorfo e quella del materiale parzialmente cristallino. Per ottenere il materiale totalmente amorfo è obbligatorio effettuare un raffreddamento estremamente rapido (quenching con azoto) in modo da non dare il tempo alle catene di riorganizzarsi e creare strutture ordinate e cristalline. Utilizzando il

modello delle due fasi è possibile calcolare un valore del C_p che risulta tuttavia inferiore rispetto a quello ottenuto nella realtà; questo scostamento viene legato alla presenza della RAF che risulta sostanzialmente immobilizzata dai microcristalli che si formano.

La capacità termica gode della proprietà additiva, ovvero sia il C_p del polimero semicristallino può essere valutato come la somma del contributo della parte cristallina e di quella amorfa; conoscendo i C_p del liquido e del solido si suppone solitamente che i C_p della fase cristallina e della RAF siano uguali.

Inoltre, non essendoci ulteriori variazioni nel C_p tra la T_g e la temperatura di cristallizzazione, si dimostra senza alcun dubbio che la RAF si genera alla temperatura di cristallizzazione e “devetrifica” all’inizio del processo di fusione, quando i cristalli di dimensioni minori cominciano a fondere e la RAF che è fortemente connessa con questi ha una maggiore libertà e mobilità (26).

Il C_p , che è funzione del tempo e della temperatura, in base al modello delle due fasi può essere scritto come somma della fase solida (C_{pc}) e della fase liquida (C_{pl}) che sono legate dal grado di cristallinità (X_c) con l’equazione 1; il modello delle tre fasi invece esprime il C_p come somma della fase solida (X_s che comprende sia la parte cristallina che la RAF) e della fase liquida con l’equazione 2.

$$C_p(T, t) = X_c(T, t) * C_{pc}(T) + (1 - X_c(T, t)) * C_{pl}(T) \quad (1)$$

$$C_p(T, t) = X_s(T, t) * C_{ps}(T) + (1 - X_s(T, t)) * C_{pl}(T) \quad (2)$$

Per ottenere il valore di X_s tramite il valore del C_p è necessario disporre del C_p del PHB totalmente amorfo in modo da poter valutare:

$$X_s(T_g) = 1 - \frac{\Delta C_p}{\Delta C_{pamorfo}} \quad (3)$$

È noto che alla T_g il C_p subisce un incremento che è legato alla presenza delle due fasi distinte; valutando la variazione del C_p e confrontandolo con quella che subisce il materiale completamente amorfo è possibile valutare la frazione solida.

Ottenuta la X_s è possibile sfruttare ancora la misura del DSC per ottenere il grado di cristallinità, X_c , valutando la curva sottesa alla zona di fusione e confrontandola con il valore dell’entalpia di fusione del PHB puro ΔH^0 che è stato preso dalla letteratura e

corrisponde a 146 J/gr (18), in modo da poter calcolare la RAF. È così possibile calcolare facilmente la MAF.

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H^0} \quad (4)$$

$$RAF = X_s - X_c \quad (5)$$

$$MAF = 1 - RAF - X_c \quad (6)$$

Si possono quindi confrontare i risultati ottenuti in modo da mostrare l'azione dei plastificanti.

Tempo (Giorni)	Tg (°C)
0	-10,36
1	-12,66
3	-10,5
7	-11,12
10	-10,47
13	-12,82
115	-11,76
154	-10,73

Tabella 30. Variazione della Tg del blend 1 nel tempo.

Tempo (Giorni)	Tg (°C)
0	-10,96
1	-12,3
3	-11,02
7	-10,28
10	-9,39
13	-11,82
153	-10,77

Tabella 31. Variazione della Tg del blend 12 nel tempo.

L'intervento dei plastificanti nella temperatura di transizione vetrosa è evidente: a fronte di una Tg del PHB puro pari a circa 1 °C, la diminuzione è sensibile per entrambi i blend mostrando un'azione efficace da parte sia del PEG che del TBC che raggiungono valori molto prossimi.

Si può inoltre notare che nel tempo la temperatura risulta essere sostanzialmente costante discostandosi in maniera molto limitata rispetto al valore di partenza; questo

dimostra che la fuoriuscita del plastificante non incide in maniera importante su questa grandezza andando invece ad influenzare altri aspetti.

Nella letteratura è presente ed ampiamente utilizzata l'equazione di Fox per prevedere le temperature di transizione vetrosa dei blend polimerici (30). L'equazione è la seguente:

$$\frac{1}{T_{gb}} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (7)$$

La T_{gb} (T_g del blend) è legata a T_{g1} e T_{g2} (dei 2 composti del blend) e alle frazioni ponderali dei 2 (w_1 e w_2). Effettuando i calcoli si ottengono per i blend 1 e 12 rispettivamente -8,8 e -25 °C. Per quanto riguarda il blend 1, quindi, viene prevista dal modello una temperatura più alta di quella ottenuta (anche se abbastanza vicina), mentre per il blend 12 la temperatura prevista è molto più bassa.

Tempo (Giorni)	Tf (°C)
0	172
1	171,7
3	174,1
7	170
10	173,8
13	173,7
115	174,9
154	165,5

Tabella 32. Variazione della temperatura di fusione del blend 1 nel tempo.

Tempo (Giorni)	Tf (°C)
0	167,2
1	172,2
3	171,6
7	171,4
10	171
13	171,4
153	169,7

Tabella 33. Variazione della temperatura di fusione del blend 12 nel tempo.

Anche relativamente alla temperatura di fusione l'azione dei plastificanti è inequivocabile e forte; partendo dai 178 °C di temperatura di fusione del PHB puro si ottengono dei valori inferiori di circa 10 °C. Gli andamenti presentano però delle differenze. Il blend 1

parte da una temperatura iniziale di 172 °C mostrando poi dei valori abbastanza altalenanti per poi avere un calo finale. Il blend 12 possiede invece un incremento iniziale di circa 5 °C che rimangono approssimativamente inalterati nel tempo avendo poi una riduzione alla fine similmente al blend 1.

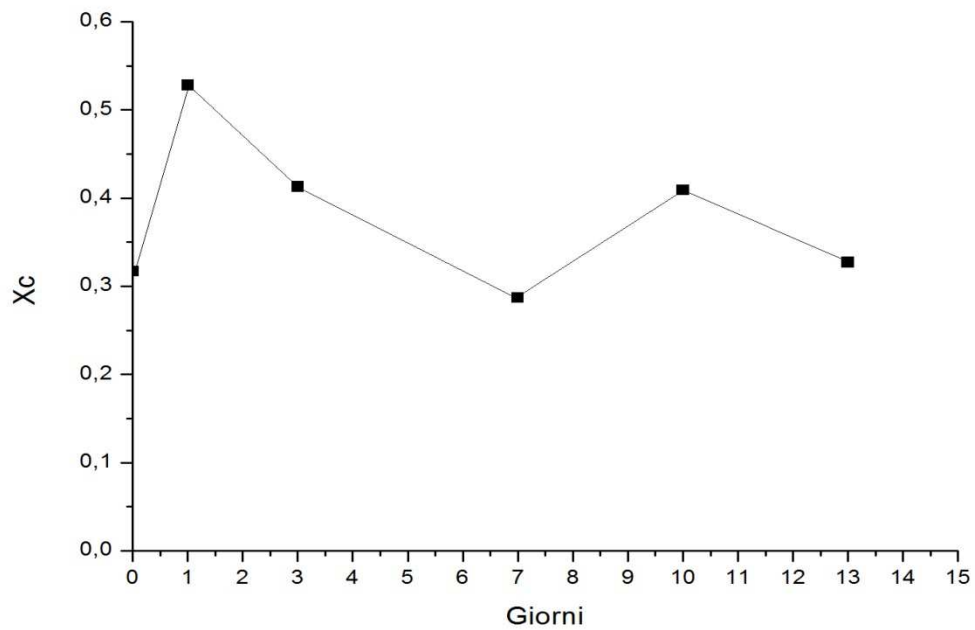


Figura 43. Variazione della frazione cristallina nel tempo del blend 1.

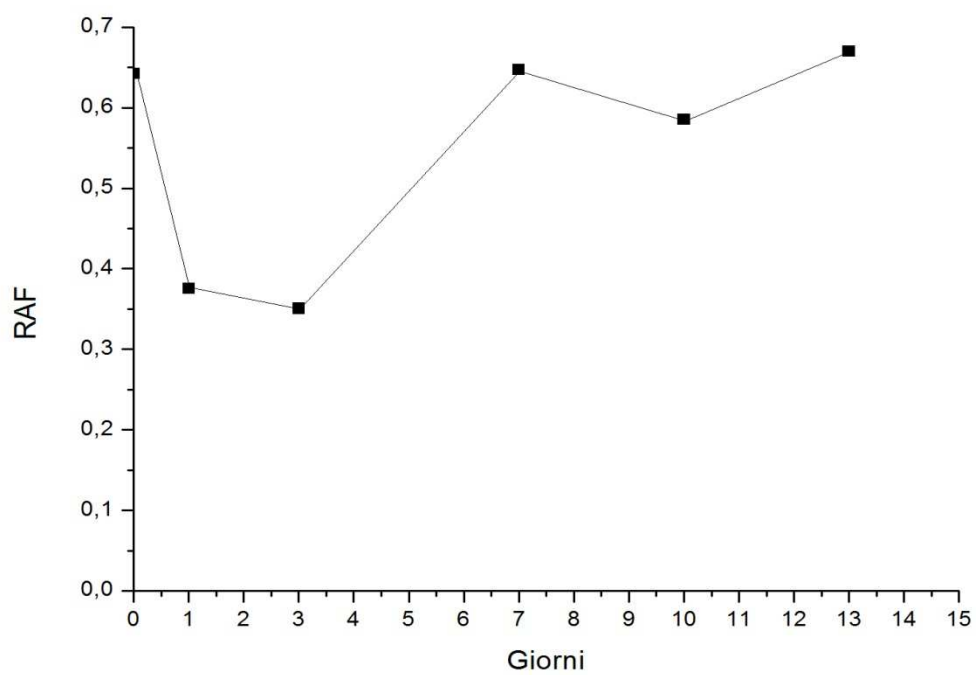


Figura 44. Variazione della RAF nel tempo del blend 1

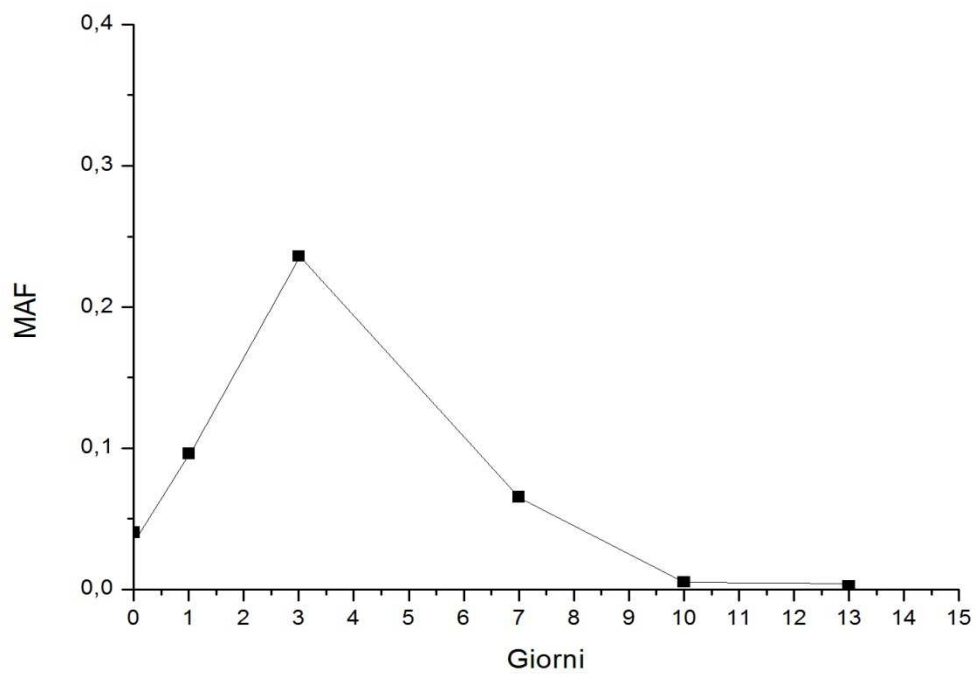


Figura 45. Variazione della MAF nel tempo del blend 1

Tempo (Giorni)	Xc (%)	Var (%)	MAF	Var (%)	RAF	Var (%)
0	0,317	0	4,05E-02	0	0,64254	0
1	0,528	66,561514	0,09634	1,38E+02	0,37566	-41,535157
3	0,413	30,283912	0,23603	4,83E+02	0,35097	-45,37772
7	0,287	-9,463722	0,06551	6,18E+01	0,64749	0,77038005
10	0,409	29,022082	0,0053	-8,69E+01	0,5857	-8,8461419
13	0,327	3,1545741	0,00241	-9,40E+01	0,67059	4,36548697
115	0,499	57,413249	0,02447	-3,96E+01	0,47653	-25,836524
154	0,426	34,384858	0,13006	2,21E+02	0,44394	-30,908582

Tabella 34. Riepilogo della variazione della frazione cristallina, RAF e MAF nel tempo per il blend 1.

Le figure 43, 44, 45 e la tabella 34 mostrano gli andamenti della frazione cristallina, della RAF e della MAF nel tempo per il blend 1.

I risultati non rispecchiano ciò che si trova in letteratura ma comunque possono avere una spiegazione per questo andamento. Nei primi tre giorni si può notare chiaramente la presenza di:

- aumento della frazione cristallina;
- diminuzione delle RAF;
- aumento della MAF.

Dopo i primi tre giorni l'andamento delle grandezze subisce un cambiamento importante mostrando dopo una settimana:

- diminuzione della frazione cristallina;
- aumento della RAF;
- diminuzione della MAF.

Dopo questo tempo le grandezze subiscono un riassetamento mostrando:

- incremento leggero della Xc che è superiore rispetto al valore iniziale;
- aumento ulteriore della RAF con poi una piccola diminuzione;
- diminuzione ulteriore della MAF che si stabilizza su valori costanti.

Nel lavoro condotto da Di Lorenzo, Righetti (22) vengono mostrate le variazioni delle grandezze nel tempo relativamente al PHB puro con andamenti differenti. Occorre sottolineare il fatto che nel loro lavoro viene impiegato del PHB puro, mentre nel

presente lavoro viene utilizzato un PHB commerciale che contiene sicuramente impurezze con in più l'aggiunta dei plastificanti.

Nel loro lavoro vengono mostrate le differenze nell'evoluzione delle frazioni del PHB a partire da differenti situazioni iniziali: campione completamente amorfo e parzialmente amorfo. Dai risultati si può evincere come la MAF subisca una diminuzione che è rilevante per il campione completamente amorfo e meno marcata per quello parzialmente amorfo; la RAF cresce in maniera analoga alla frazione cristallina salvo poi diminuire anche se in maniera abbastanza ridotta per entrambi i campioni. La frazione cristallina subisce invece un ulteriore incremento non troppo elevato (22).

Nel lavoro di Srubar, Wright etc. (19) vengono studiate le variazioni di cristallinità nel tempo sempre per il PHB puro e per il PHBV. Dai dati si evince che è presente un'accrescimento abbastanza limitato della cristallinità per entrambi che segue un andamento lineare (19).

I dati mostrati dalla TMDSC non sono in accordo con quelli precedentemente menzionati. Accanto al fenomeno della cristallizzazione secondaria, è stata mostrata in maniera inequivocabile la presenza di fenomeni di diffusione ed espulsione del plastificante e occorre tenere in considerazione anche fenomeni di degradazione ad opera dell'umidità: i materiali sono mantenuti in ambiente con una quantità ridotta di umidità che tuttavia non può essere del tutto esclusa.

L'aumento iniziale della cristallinità deve essere certamente legato alla cristallizzazione secondaria che comporta sia la formazione di nuovi sferuliti sia l'accrescimento di quelli già esistenti. L'aumento della MAF e la diminuzione della RAF sono invece associabili all'azione del plastificante che aumenta il volume libero (lo spazio tra le catene) consentendo di avere una maggiore mobilità. I fenomeni di fuoriuscita del plastificante giustificano il successivo aumento della RAF e diminuzione delle MAF ma probabilmente riguardano anche le zone cristalline creando rottura di catene e portando ad una diminuzione di X_c contestualmente a fenomeni di degradazione. Chiellini e Solaro studiarono il comportamento del PEG con il PHB mostrandone la non totale compatibilità e fenomeni di migrazione verso la superficie (15) (30). Dopo una settimana, nel momento in cui i fenomeni di fuoriuscita del plastificante sono notevolmente ridotti, c'è un

incremento ulteriore della X_c accompagnata da un aumento della RAF e diminuzione della MAF: è probabile che si inneschi nuovamente un processo di cristallizzazione che porta ad avere un valore della frazione cristallina superiore rispetto a quello di partenza.

L'infragilimento può essere di conseguenza imputato all'aumento della frazioni cristallina e rigida amorfa caratterizzate da una scarsa mobilità.

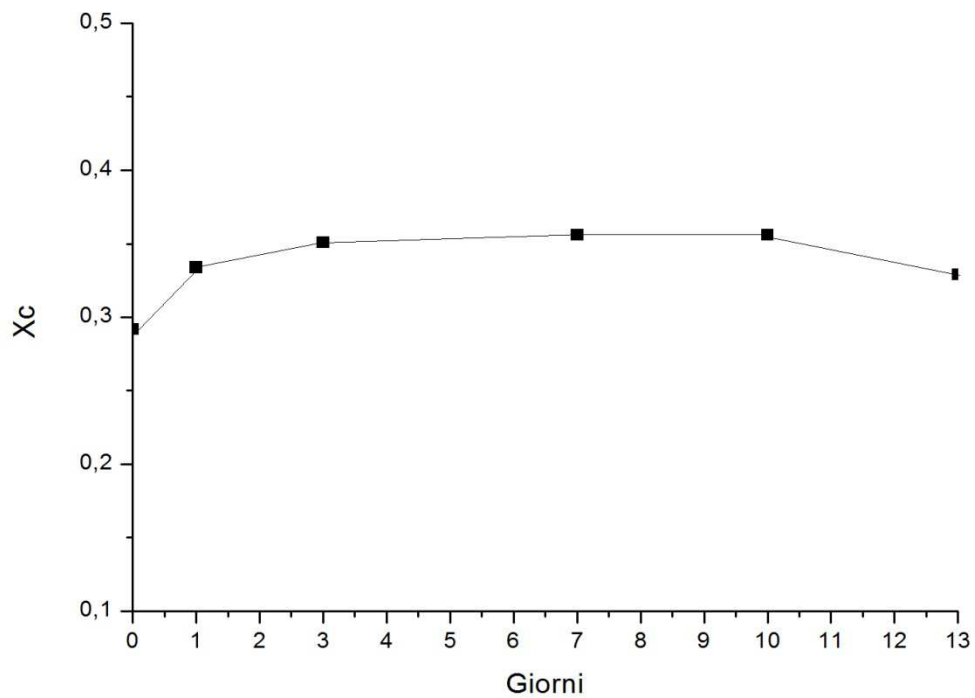


Figura 46. Variazione della frazione cristallina nel tempo del blend 12.

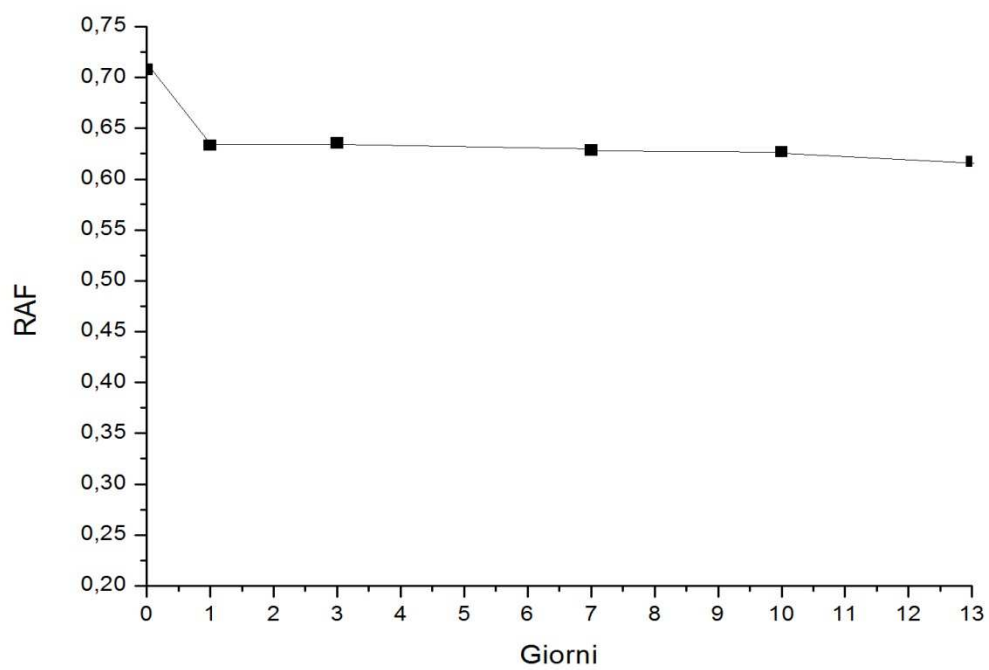


Figura 47. Variazione della RAF nel tempo del blend 12.

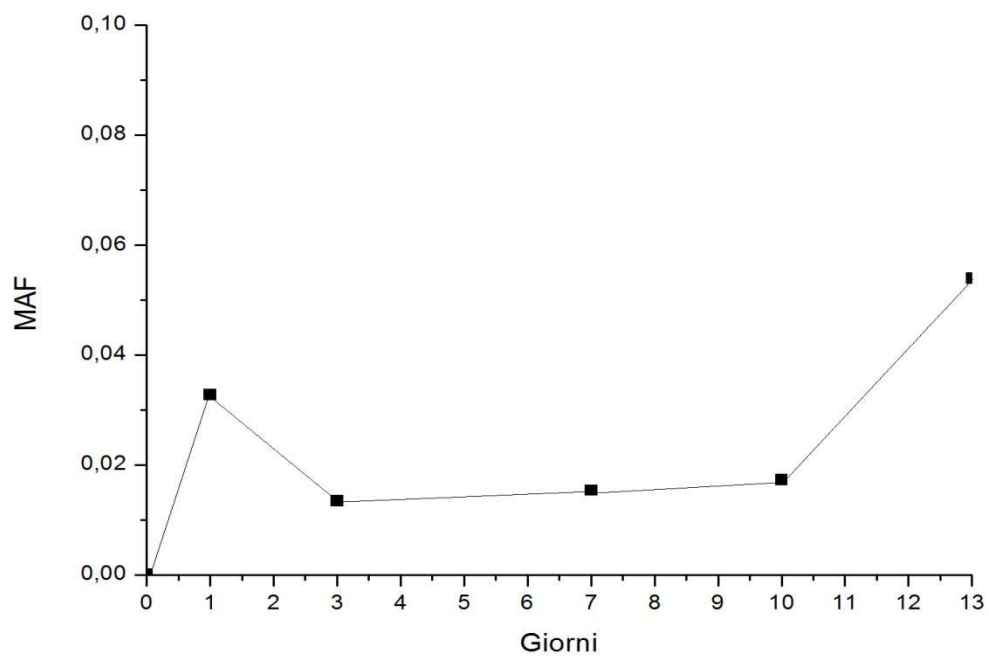


Figura 48. Variazione della MAF nel tempo del blend 12.

Tempo (Giorni)	Xc (%)	Var (%)	MAF	Var (%)	RAF	VAR (%)
0	0,292	0	1,93E-04	0	0,70781	0
1	0,334	4,2	0,03276	1,69E+04	0,63324	-10,535313
3	0,351	5,9	0,01349	6,89E+03	0,63551	-10,214606
7	0,356	6,4	0,01541	7,88E+03	0,62859	-11,192269
10	0,356	6,4	0,01734	8,88E+03	0,62666	-11,464941
13	0,329	3,7	0,05395	2,79E+04	0,61705	-12,82265
153	0,317	2,5	0,01734	8,88E+03	0,66566	-5,9549879

Tabella 35. Riepilogo della variazione della frazione cristallina, RAF e MAF nel tempo per il blend 12.

L'analisi dei dati del blend 12 evidenzia un andamento differente per certi aspetti rispetto al blend 1 e molto più regolare. Si può vedere un incremento della cristallinità che rimane pressochè costante ad un valore medio del 33 %, superiore rispetto al 29 % di partenza. La RAF ha una diminuzione abbastanza contenuta fermandosi su valori intorno al 66 %. La MAF parte da un valore estremamente ridotto per poi aumentare e fermarsi su valori intorno al 2 %.

Effettuando un confronto tra i risultati del blend 1 e 12 si possono notare degli andamenti differenti imputabili probabilmente alla differente azione del plastificante; il blend 1 in maniera particolare presenta dei valori abbastanza variabili che tuttavia erano stati riscontrati anche nelle prove meccaniche.

Analisi SEM

È stata inoltre effettuata un'analisi della miscibilità utilizzando il microscopio a scansione elettronica. Il microscopio elettronico si basa essenzialmente sugli stessi principi di quello ottico fornendo, tuttavia, ingrandimenti maggiori in quanto la luce, utilizzata nel microscopio ottico, viene sostituita da un fascio di elettroni accelerati nel vuoto; in sostituzione delle lenti vengono utilizzati dei campi magnetici ed elettrici che hanno un effetto convergente sugli elettroni. Dato che gli elettroni si associano ad una lunghezza d'onda (la lunghezza d'onda è la distanza fra due creste consecutive di un'onda sinusoidale) molto più piccola rispetto a quella dello spettro visibile questo determina un aumento del potere risolvante fino a circa 10 Å. La superficie del campione viene colpita e trapassata da un fascio di elettroni, che esplora la superficie per mezzo di una bobina

deflettrice, muovendosi come su uno schermo televisivo. Gli elettroni secondari generati punto per punto dalla superficie vengono raccolti da un elettrodo collettore.

L'elettrodo produce un segnale elettrico, che modula il fascio elettronico sullo schermo, percorso in sincronia col fascio primario: sullo schermo si forma così una immagine avente grande profondità di fuoco. L'unico limite di questo strumento è che il campione deve essere analizzato in condizioni di vuoto elevato (26).

L'indagine al SEM consente di ottenere, quindi, informazioni sulla microstruttura e la morfologia delle miscele in una scala molto piccola. È stato impiegato un microscopio a scansione elettronica modello SEM JEOL JSM-T300 con cui sono state analizzate le superfici di frattura dei blend.

Sono stati studiati in maniera particolare i blend 1 e 12 cercando di correlare le variazioni del comportamento meccanico che sono state poi riscontrate anche nell'analisi termica del DSC con variazioni della morfologia. Per far ciò sono state fatte delle analisi a vari giorni.

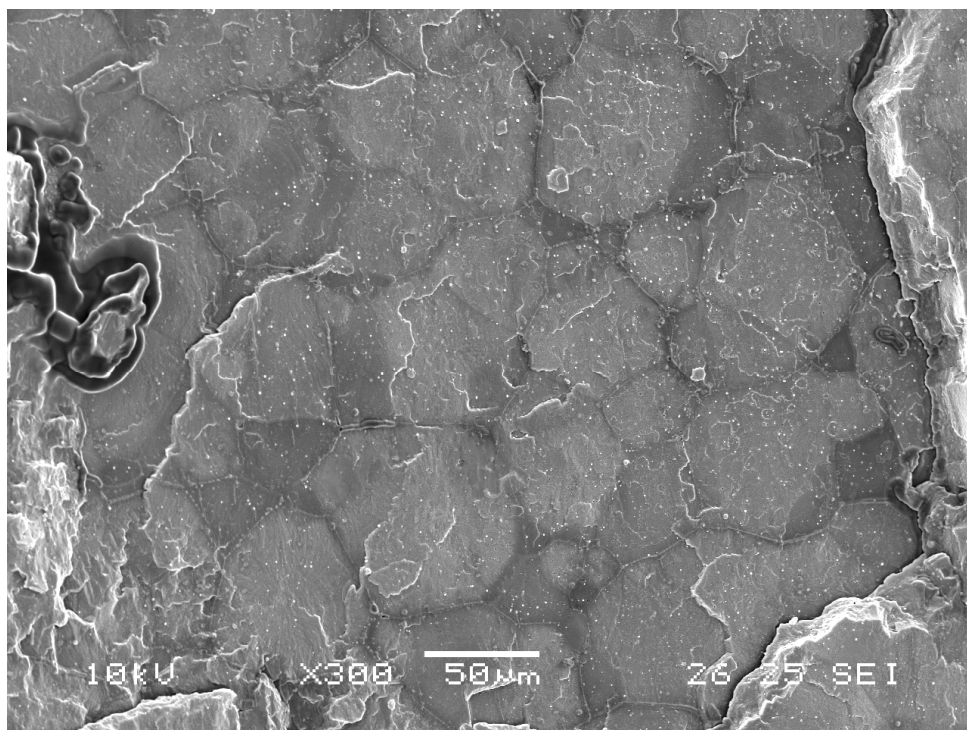


Figura 49. SEM del blend 1 al giorno 0.

La figura 49 mostra il blend 1 nel giorno 0. La struttura sembra abbastanza uniforme e non mostra una separazione di fase macroscopica; si possono notare delle zone più chiare diffuse associabili a strutture sferolitiche. È da sottolineare, inoltre, la presenza diffusa di zone circolari bianche costituite verosimilmente da sostanze estranee aggiunte in fase di produzione.

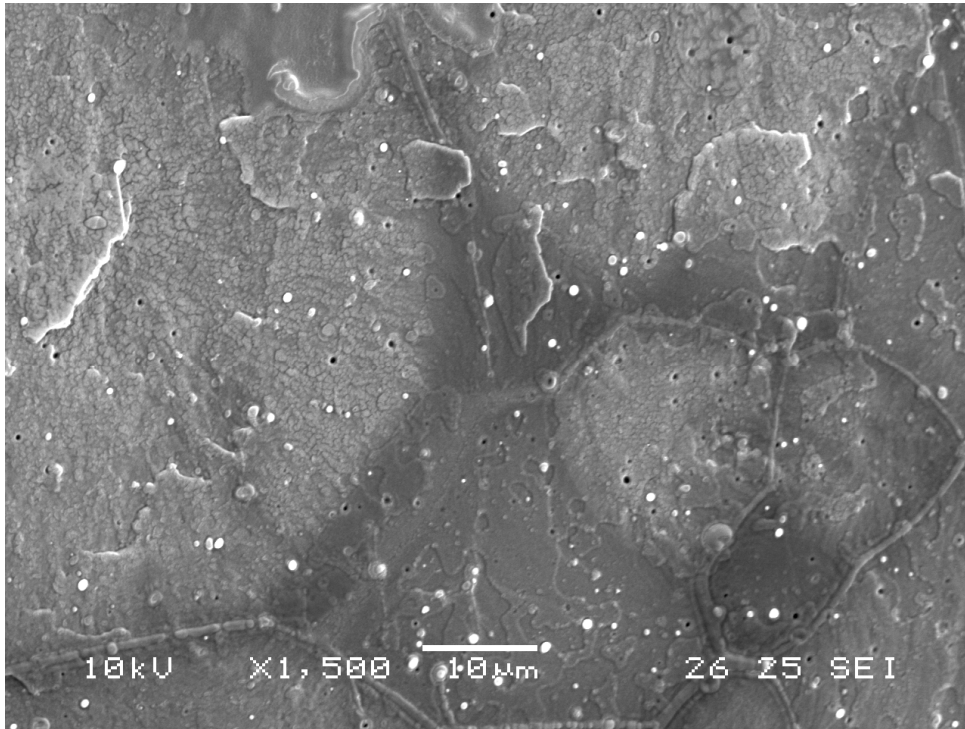


Figura 50. SEM del blend 1 al giorno 0.

Un ingrandimento superiore mostra una struttura parzialmente liscia denotando un certo grado di cristallinità dimostrato da un maggiore dettaglio delle zone sferolitiche (nella parte centrale si può vedere il bordo).

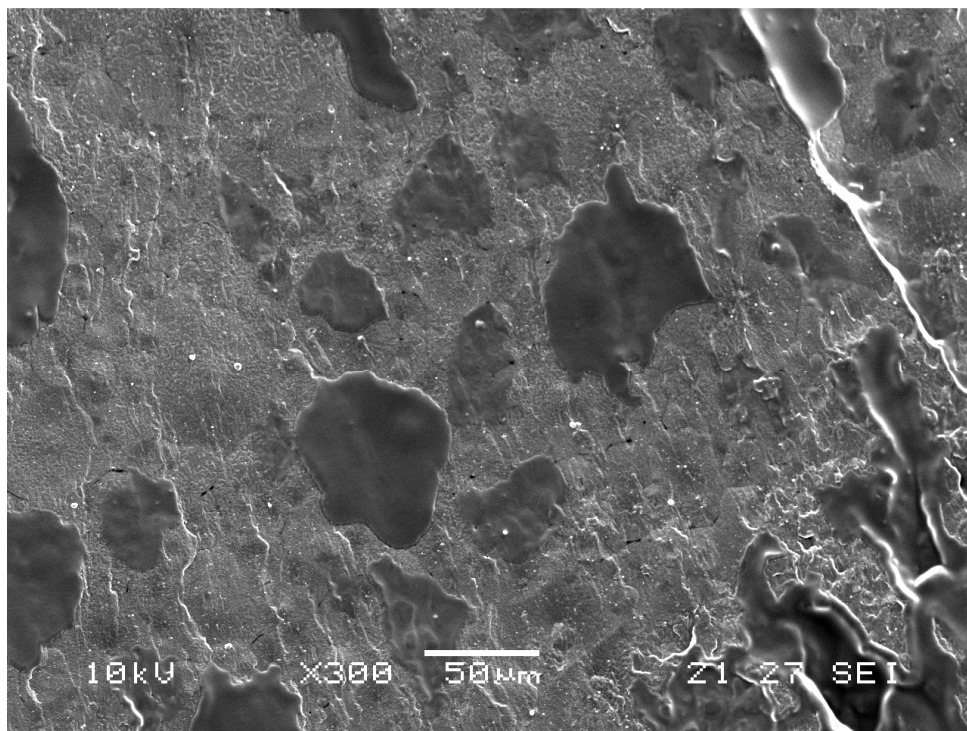


Figura 51. SEM del blend 1 al giorno 5.

Dopo 5 giorni l'analisi mostra la presenza ben distinta di zone più scure che non erano state viste nel giorno 0 e che costituiscono degli accumuli del plastificante. È quindi ipotizzabile un meccanismo di migrazione del plastificante inizialmente disposto in maniera più omogenea ma evidentemente non del tutto miscibile.

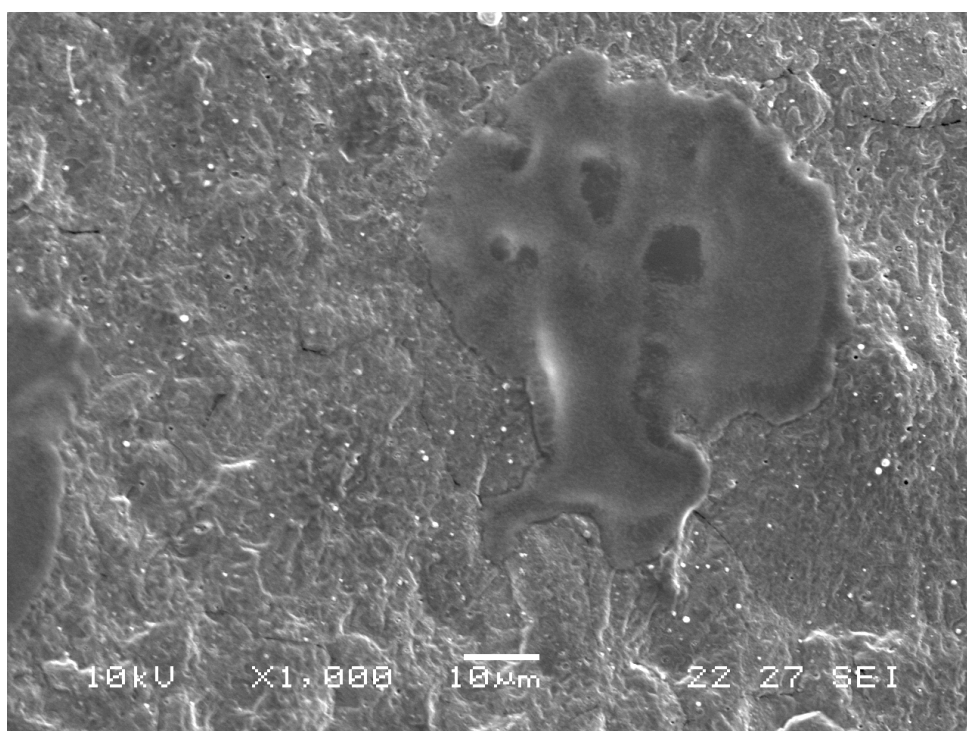


Figura 52. SEM del blend 1 al giorno 5.

Nella figura 52 viene mostrata in maniera più chiara una zona di plastificante raggruppato.

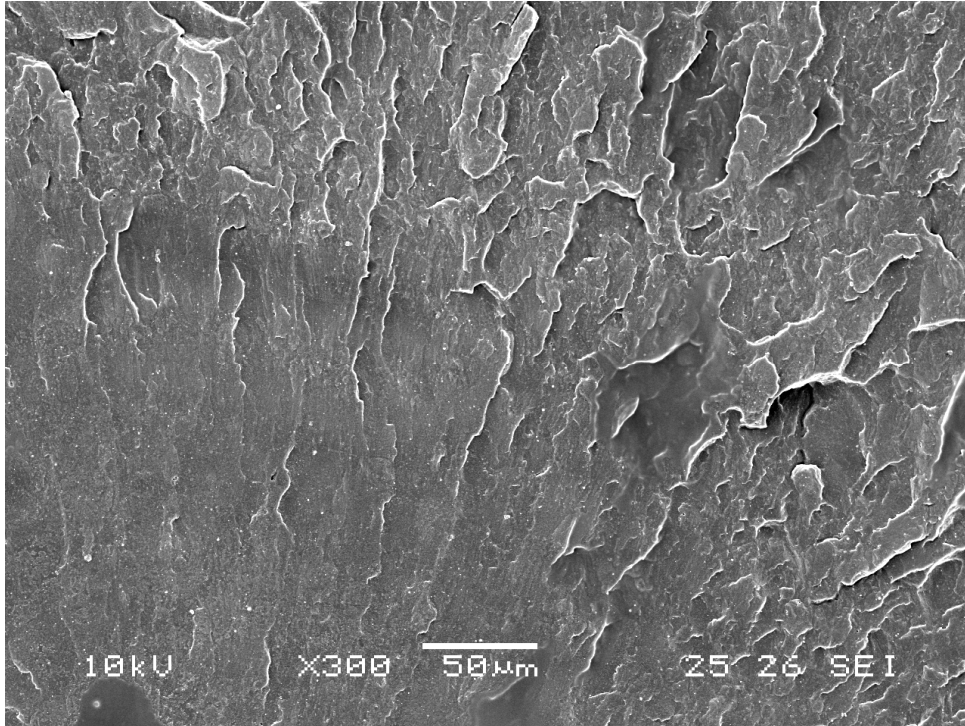


Figura 53. SEM del blend 1 al giorno 7.

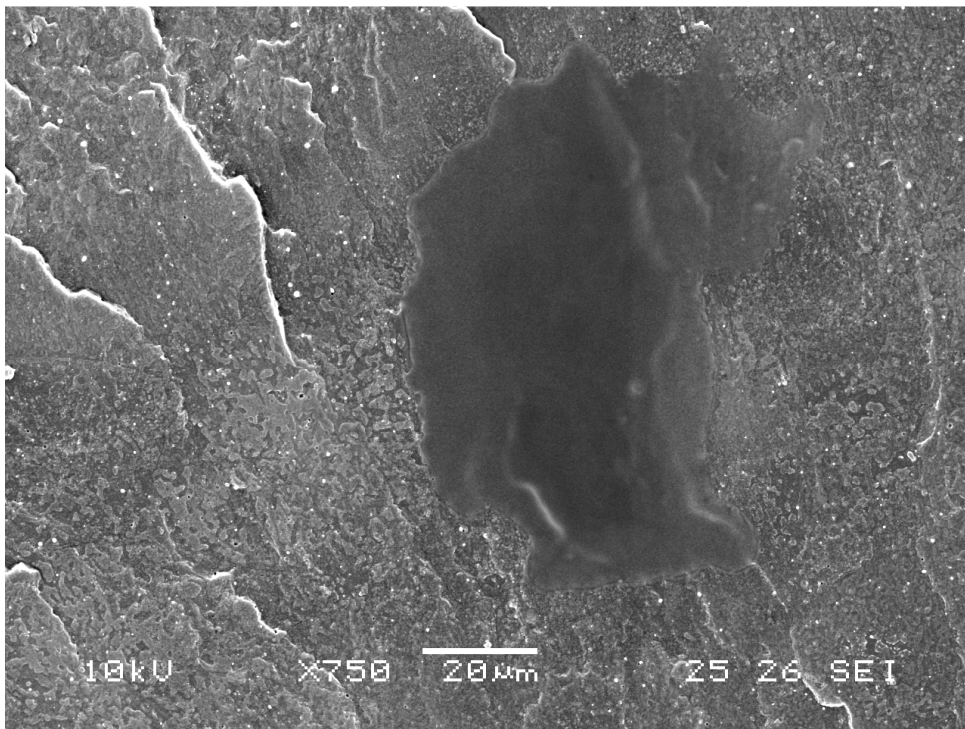


Figura 54. SEM del blend 1 al giorno 7.

Dopo una settimana si può riscontrare una struttura più omogenea anche se sono ancora presenti delle zone in cui la presenza del plastificante raggruppato è ben visibile (figura 54). È da notare comunque che la frattura è irregolare e non liscia mostrando la presenza di una componente sicuramente cristallina superiore rispetto alle precedenti analisi.

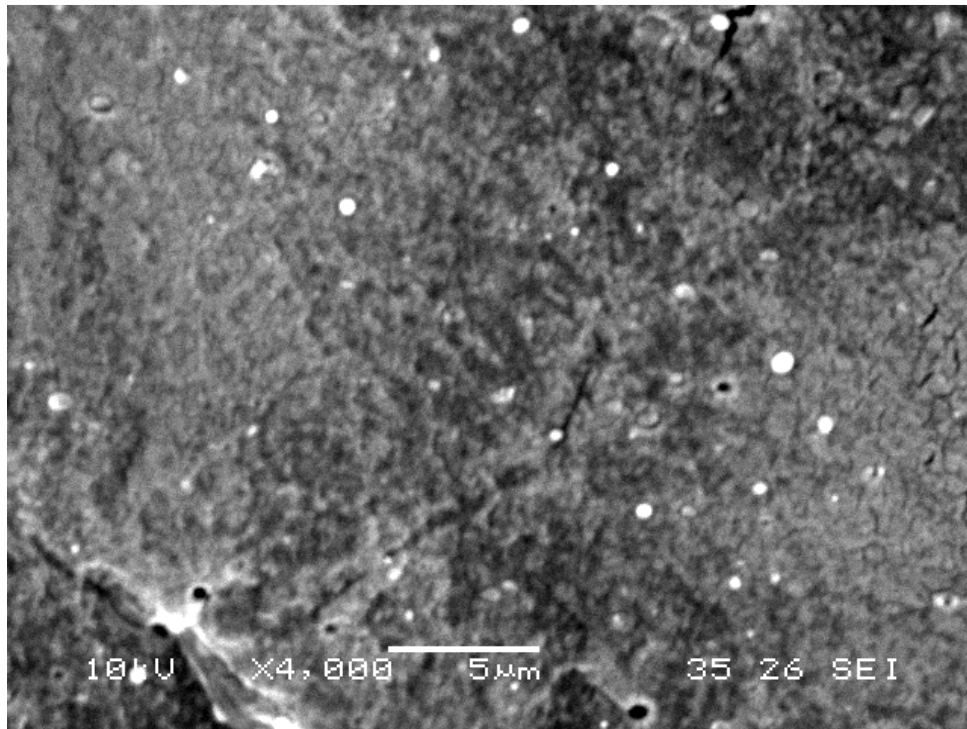


Figura 55. SEM del blend 1 al giorno 7.

Una foto con un ingrandimento superiore mostra una struttura non completamente uniforme ma caratterizzata dalla presenza di alcuni vuoti che dovrebbero essere legati dalla non perfetta adesione tra le fasi.

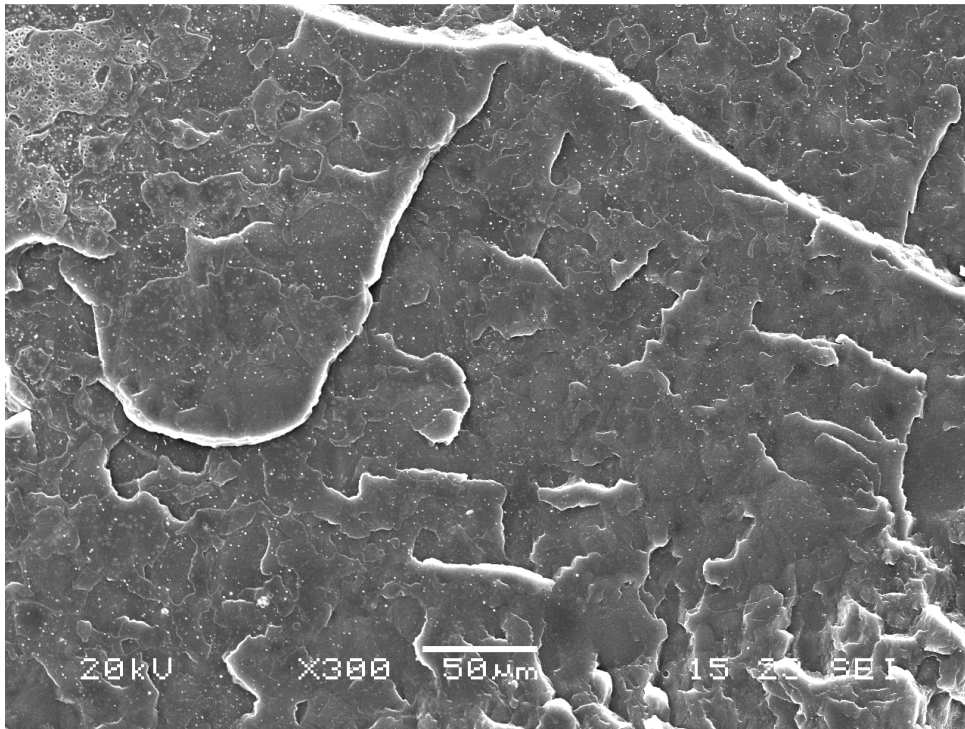


Figura 56. SEM del blend 1 al giorno 13.

L'analisi dopo due settimane mostra una superficie sicuramente più frastagliata rispetto al giorno 7 che fa pensare ad un incremento di cristallinità. Si riscontra una minore quantità di zone separate.

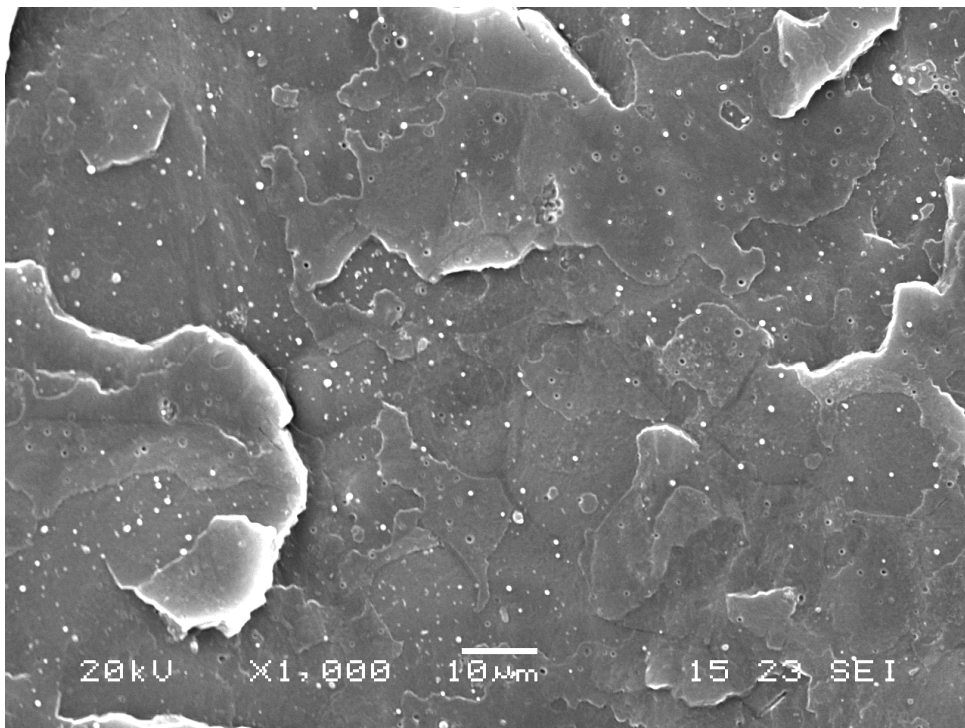


Figura 57. SEM del blend 1 al giorno 13.

In maniera più approfondita si possono riscontrare i vuoti precedentemente menzionati con, tuttavia, una struttura abbastanza uniforme ed è possibile individuare degli sferoliti.

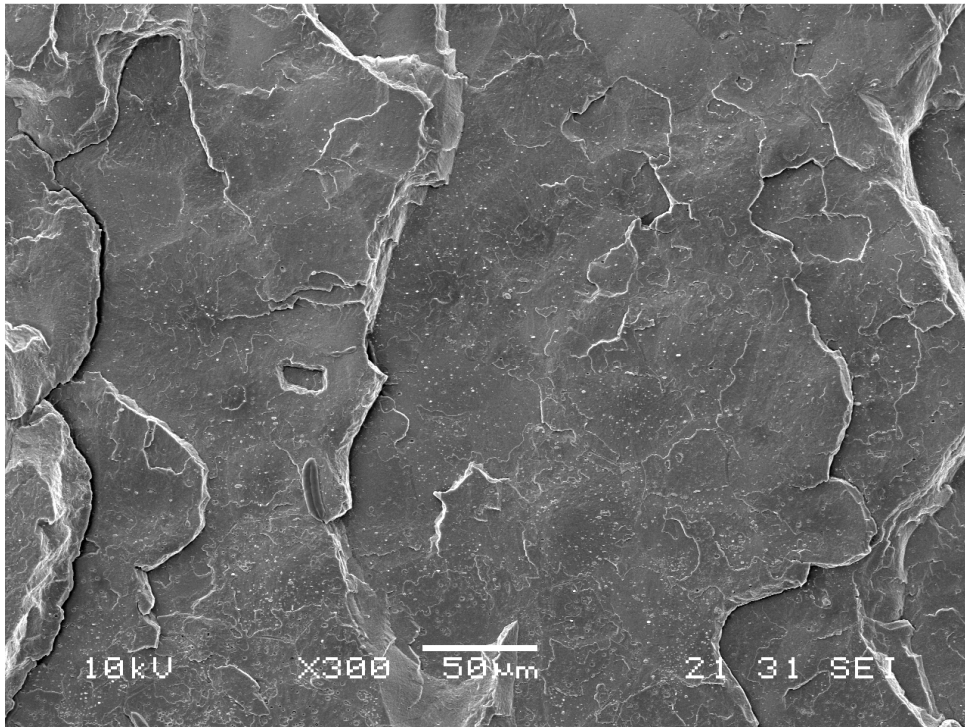


Figura 58. SEM del blend 1 al giorno 20.

Dopo 20 giorni la superficie è estremamente ruvida e la frattura fragile.

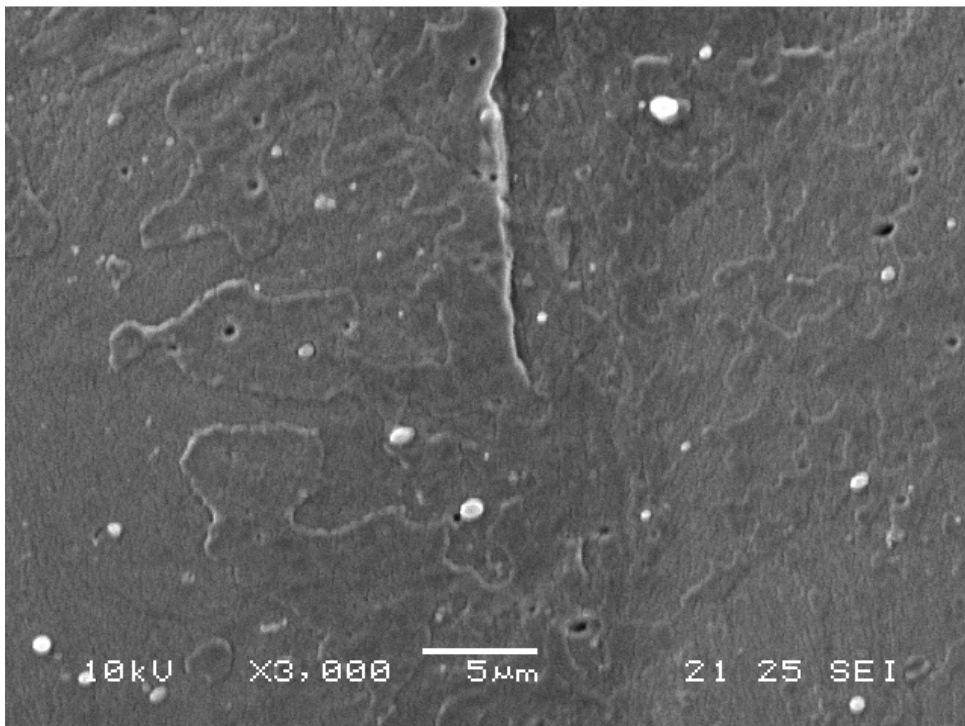


Figura 59. SEM del blend 1 al giorno 20.

La presenza dei vuoti è assodata. Il PEG risulta tuttavia in questa fase abbastanza ben disperso.

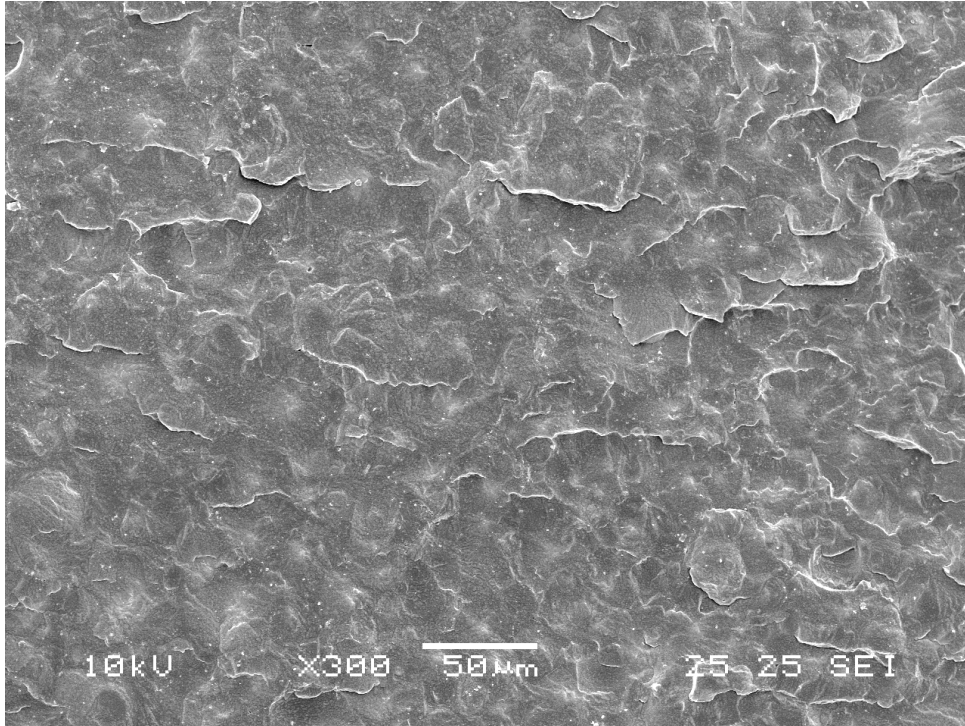


Figura 60. SEM del blend 1 al giorno 150.

L'analisi della morfologia dopo 150 giorni, quando il campione è sicuramente stabilizzato, mostra una struttura abbastanza uniforme con la presenza di sferoliti diffusa.

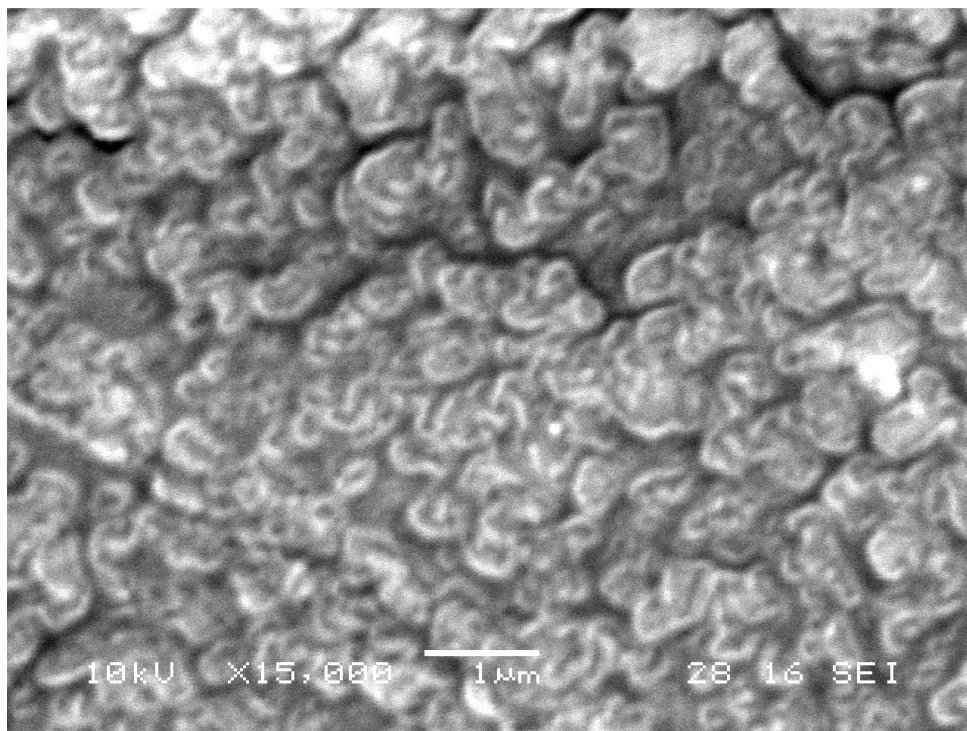


Figura 61. SEM del blend 1 al giorno 150.

L'ingrandimento è molto importante e denota una struttura uniforme.

La stessa analisi è stata effettuata per il blend 12.

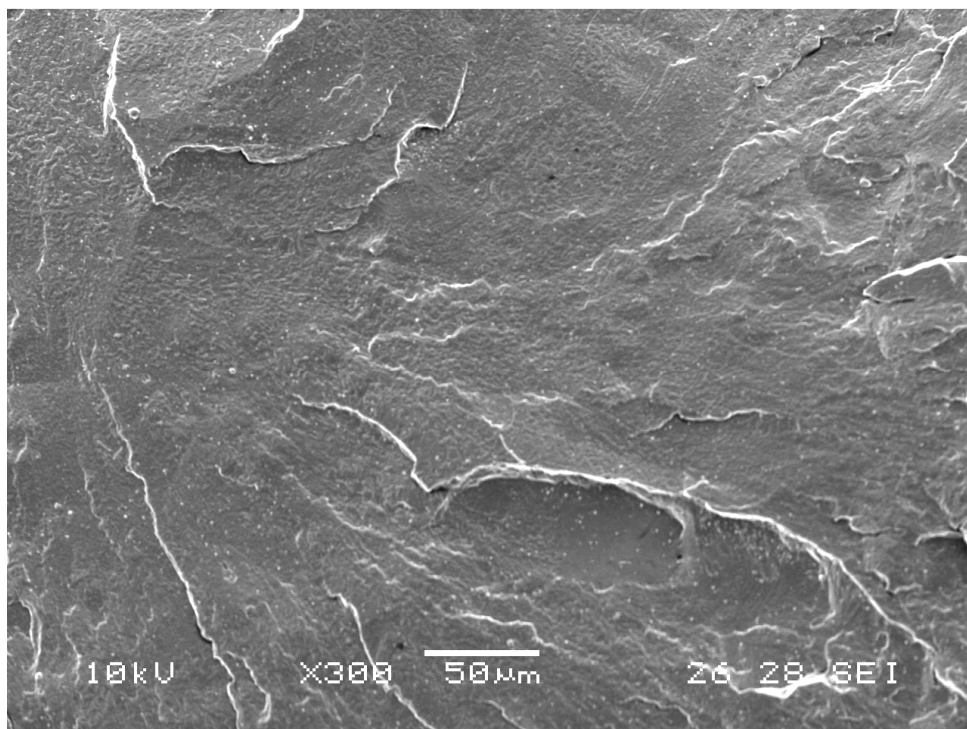


Figura 62. SEM del blend 12 al giorno 0.

L'ingrandimento minore mostra al giorno 0 una frattura fragile con una miscibilità che sembra superiore rispetto al blend precedente. Si può notare anche in questo blend la presenza diffusa delle zone bianche che sono quindi centramente imputabili al PHB.

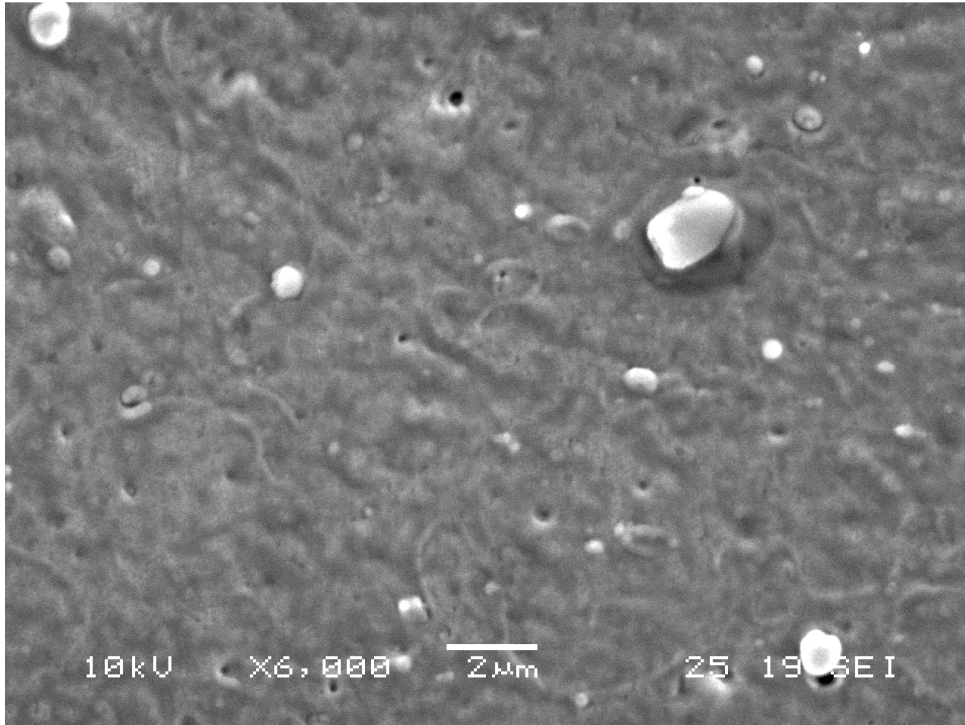


Figura 63. SEM del blend 12 al giorno 0.

Un ingrandimento superiore consente di evidenziare una separazione di fase e la presenza di zone vuote che indicano anche qua una certa repulsione tra i componenti del blend; risulta altresì chiara la presenza delle sostanze estranee.

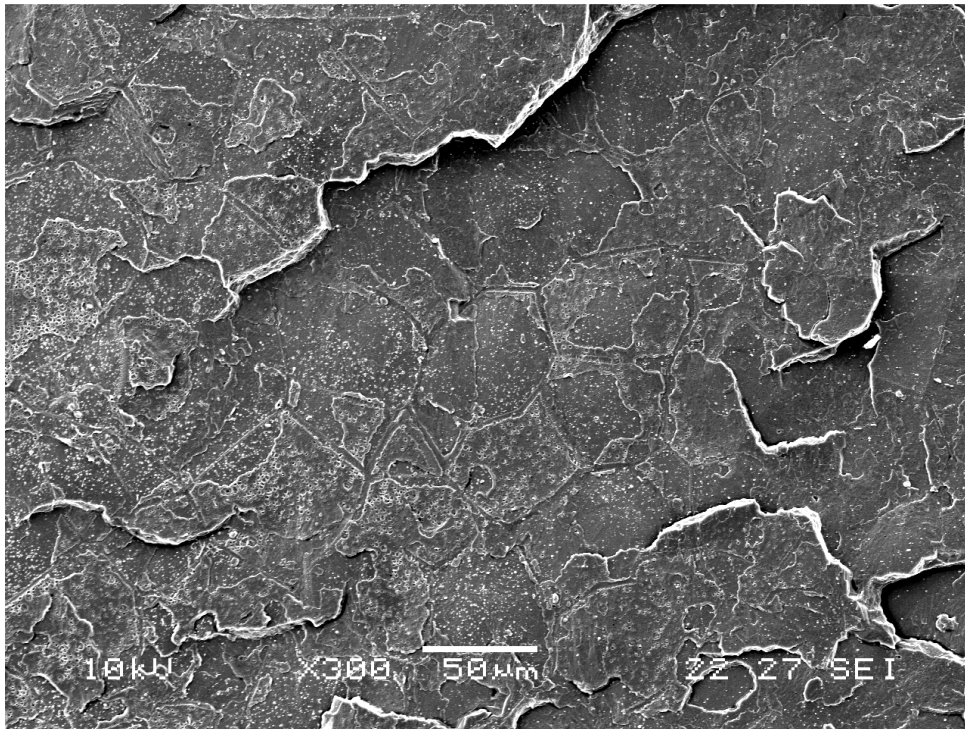


Figura 64. SEM del blend 12 al giorno 5.

L'analisi dopo 5 giorni mostra una frattura decisamente fragile e la presenza abbastanza chiara nelle zone centrali di strutture sferolitiche che denotano quindi un grado di cristallinità di sicuro superiore rispetto al giorno 0.

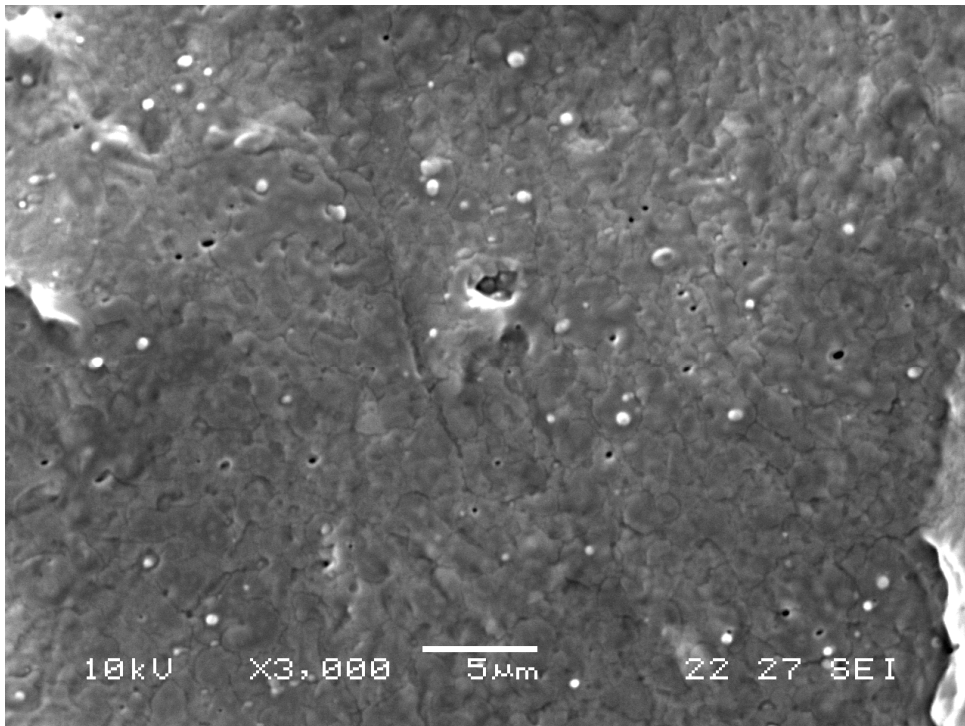


Figura 65. SEM del blend 12 al giorno 5.

Un'analisi più approfondita mostra una struttura decisamente uniforme riscontrando tuttavia la presenza di alcune vuoti; rapportando all'altro blend probabilmente sono in quantità minore facendo pensare ad una maggiore miscibilità con il plastificante.

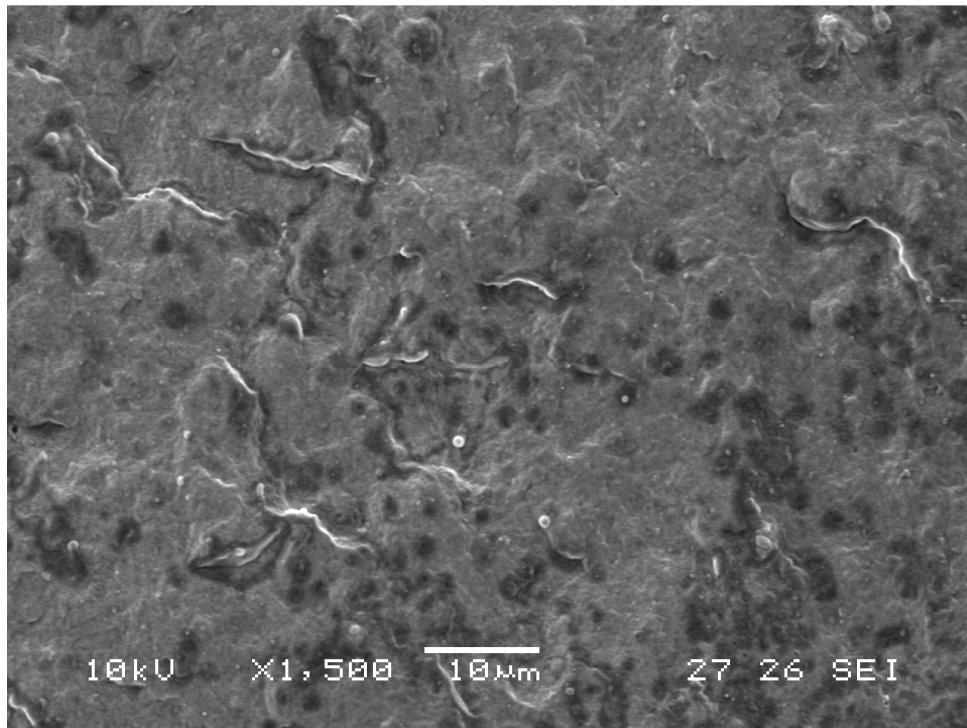


Figura 66. SEM del blend 12 al giorno 7.

Dopo una settimana sembra evidenziarsi in maniera abbastanza chiara l'accumulo del plastificante in zone separate e più scure.

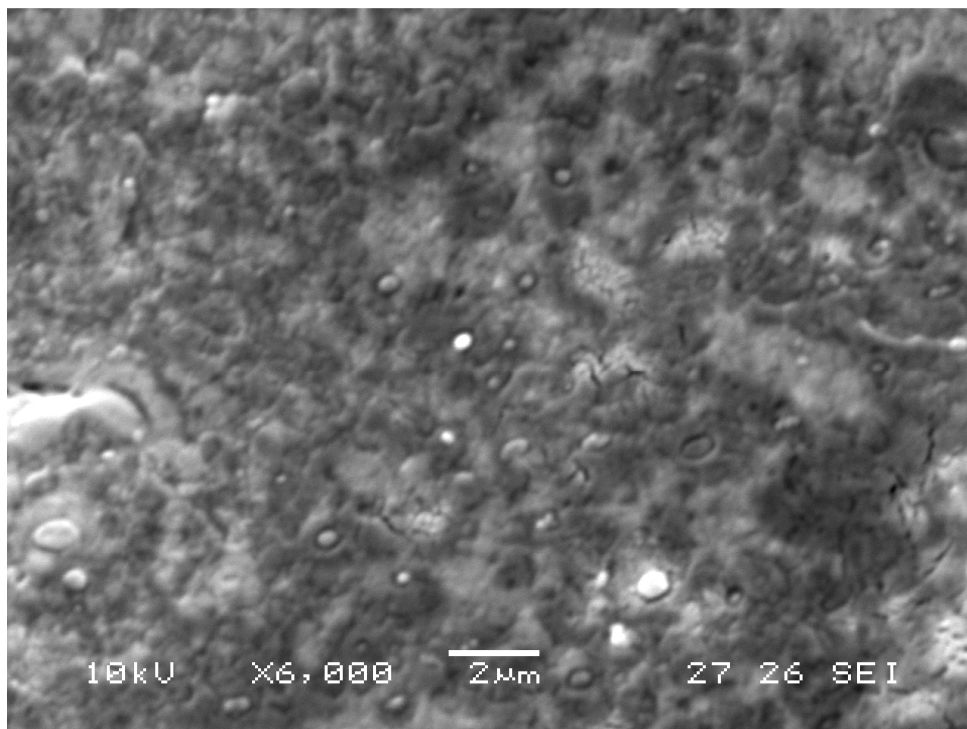


Figura 68. SEM del blend 12 al giorno 7.

Un ingrandimento superiore mostra maggiormente nel dettaglio il raggruppamento del TBC.

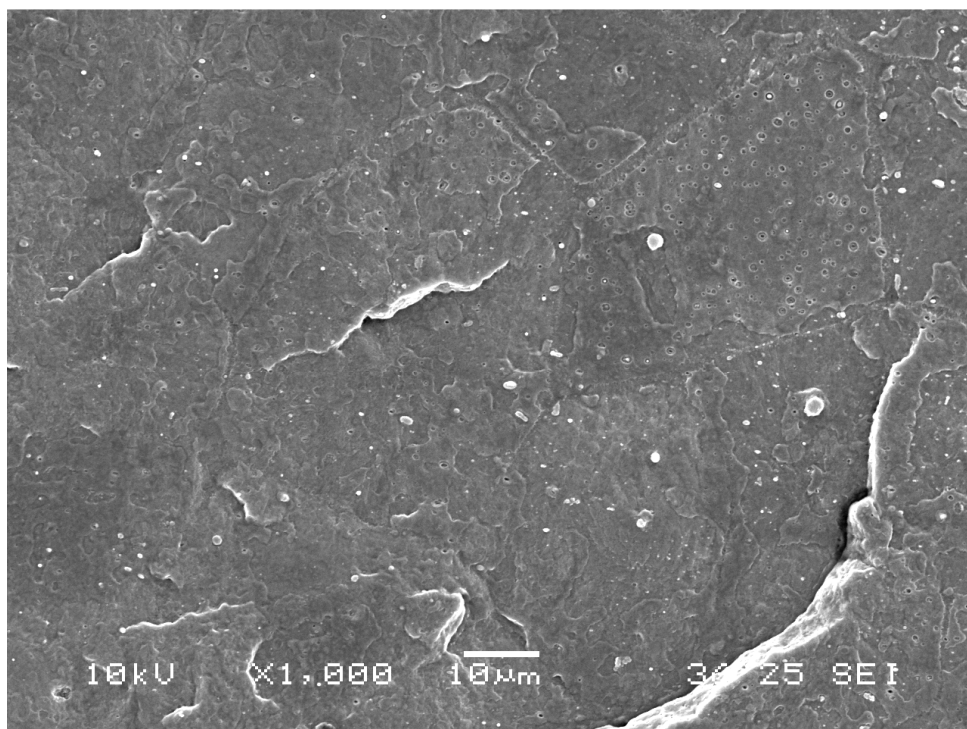


Figura 69. SEM del blend 12 al giorno 13.

Un'analisi dopo due settimane mostra una struttura pressochè uniforme, consente di individuare una frattura fragile e nella zona centrale si possono intravedere delle zone sferolitiche.

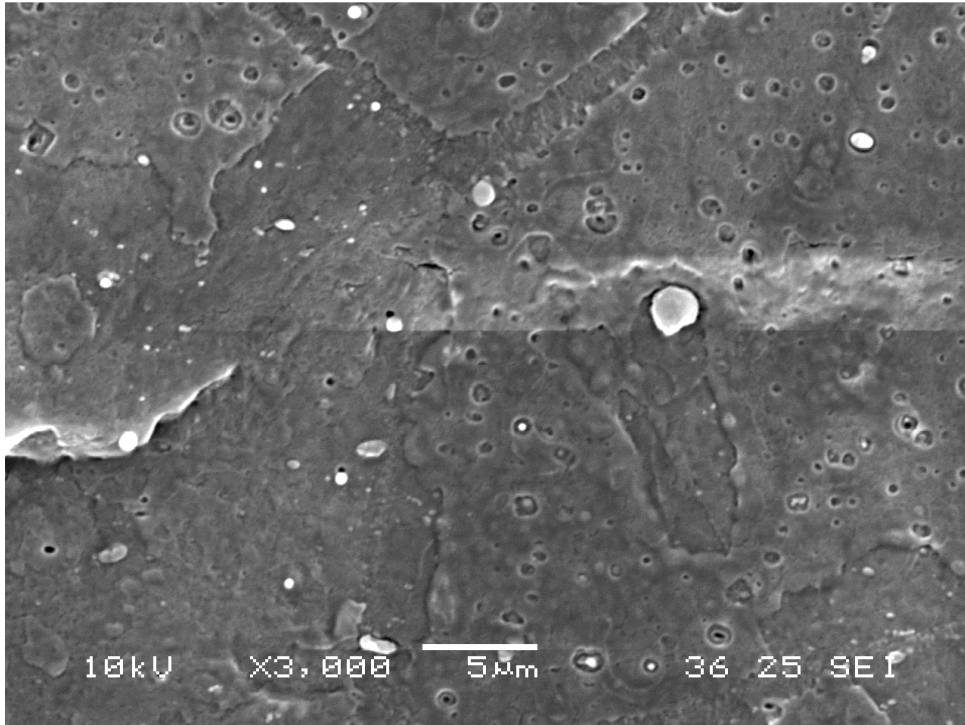


Figura 70. SEM del blend 12 al giorno 13.

Un'analisi più approfondita mostra una struttura grossomodo uniforme con l'individuazione nella zona superiore di un bordo di sferolite e la presenza chiara di sostanze estreeanee.

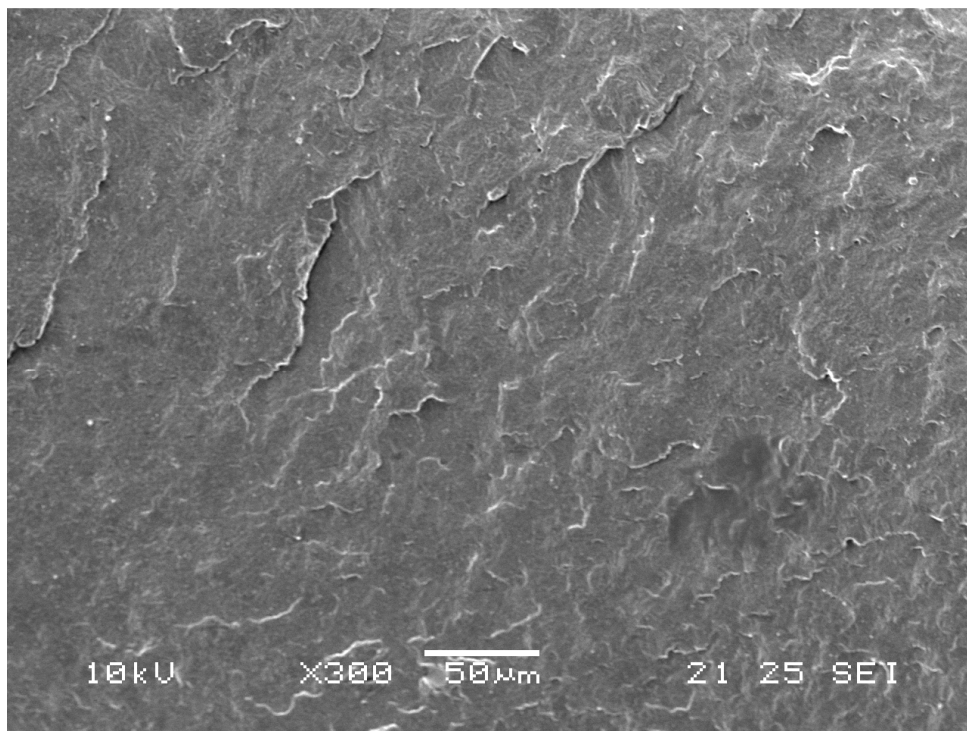


Figura 71. SEM del blend 12 al giorno 20.

L'indagine dopo 20 giorni permette di individuare una frattura fragile e una certa separazione tra le fasi trovando una zona più scure nella parte centrale.

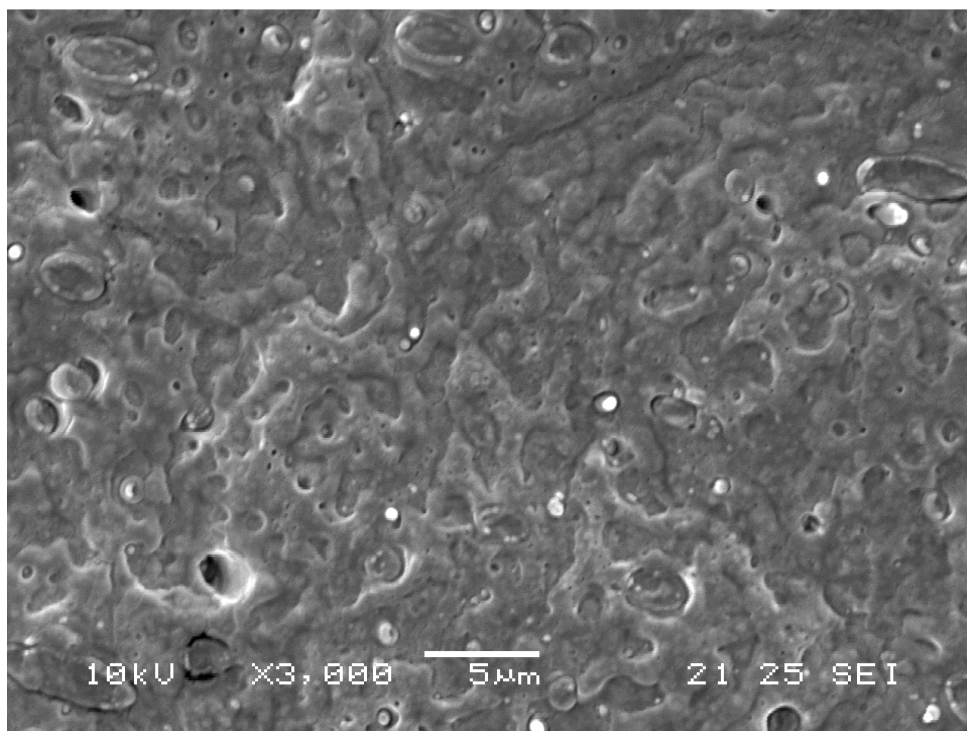


Figura 72. SEM del blend 12 al giorno 20.

Queste zone separate possono essere individuate non in tutto il campione ma solo in alcune zone. Una foto con un ingrandimento superiore mostra la presenza di vuoti ma di una struttura grossomodo uniforme.

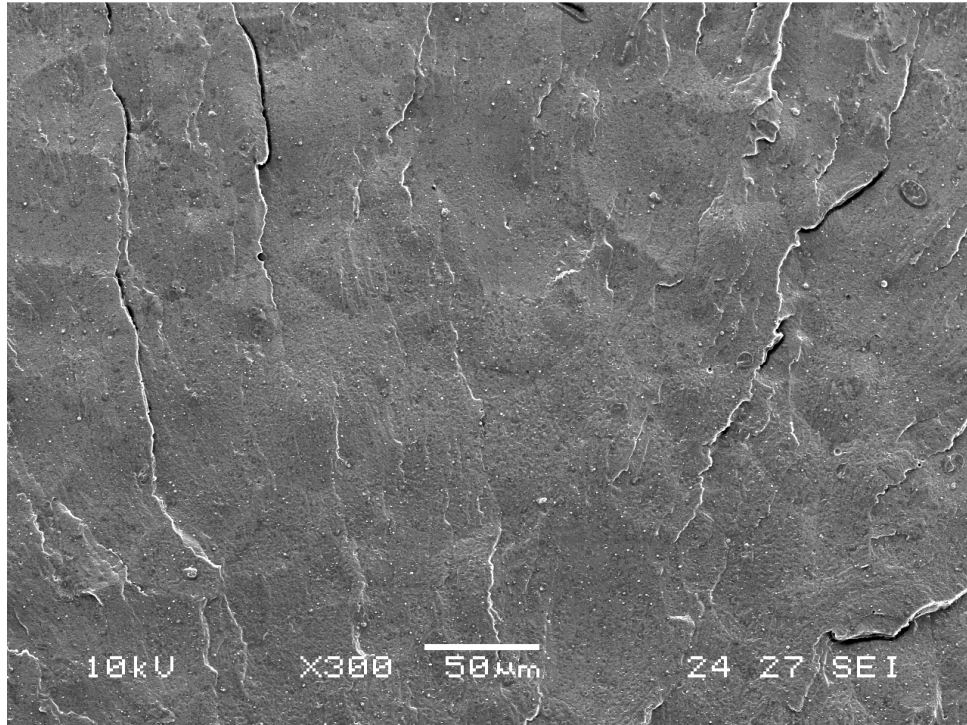


Figura73. SEM del blend 12 al giorno 150.

L'analisi effettuata dopo circa 150 giorni permette di individuare una frattura fragile e una struttura abbastanza dispersa del plastificante dove si possono notare delle zone più scure che tuttavia non intaccano la compatibilità della miscela.

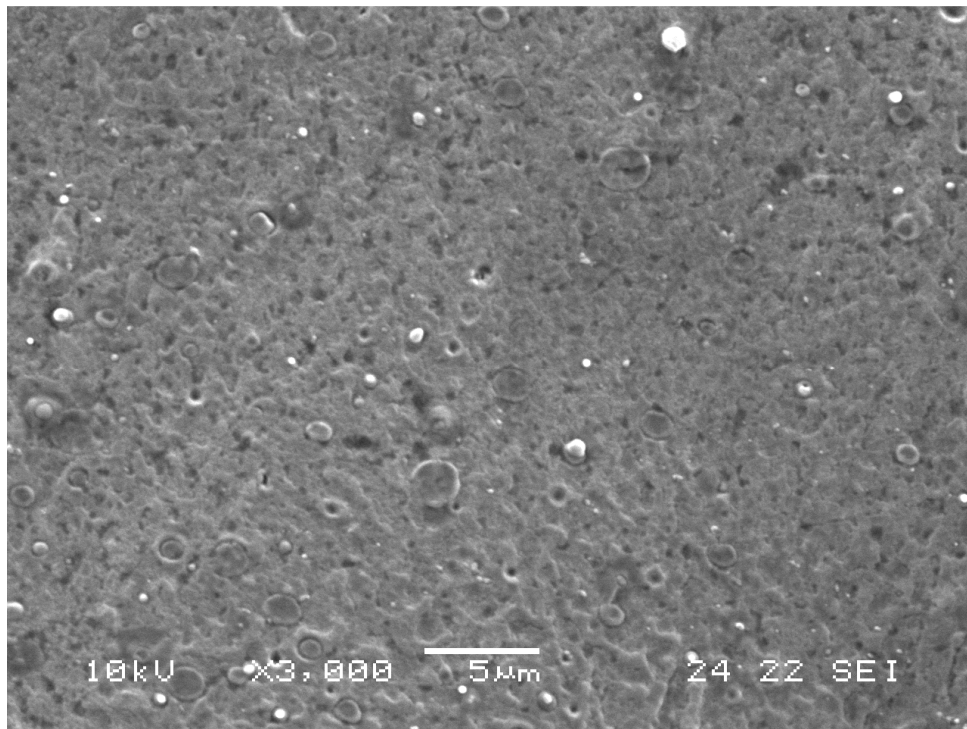


Figura 74. SEM del blend 12 al giorno 150.

L'ingrandimento superiore consente di mostrare maggiormente la struttura precedentemente descritta.

Facendo un paragone con la morfologia di uno dei blend del PHA, precisamente il 18, si possono riscontrare differenze sostanziali che riflettono quelle notevoli trovate nelle analisi meccaniche.

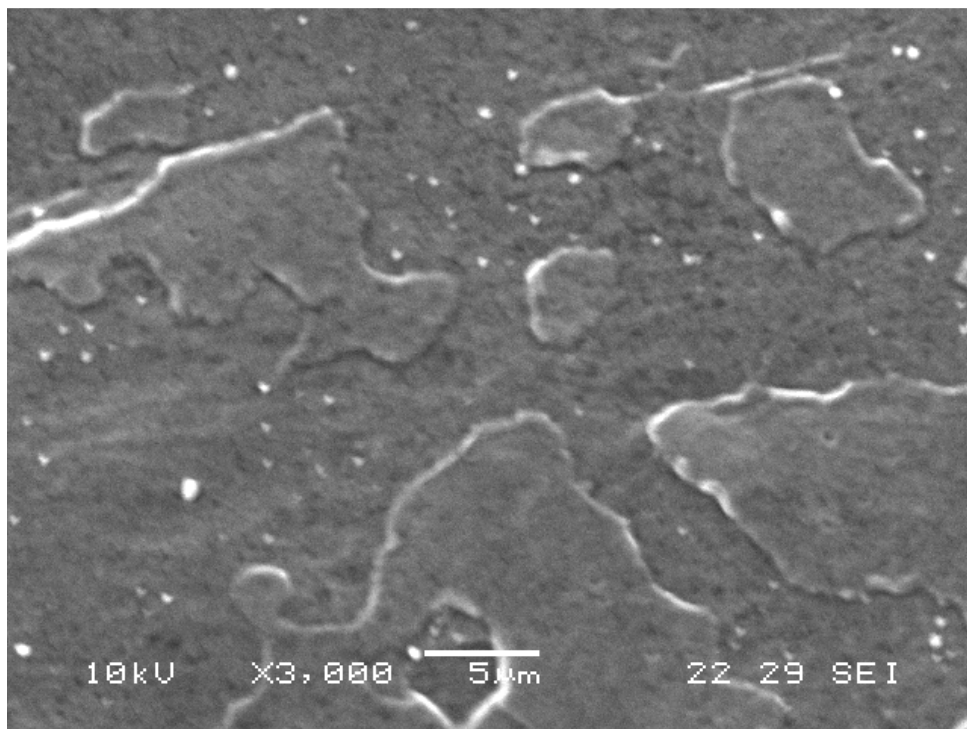


Figura 75. SEM del blend 18 al giorno 14.

La frattura è decisamente meno frastagliata indicando una componente fragile notevolmente inferiore e, inoltre, si riscontra una struttura abbastanza omogenea: la percentuale di cristallinità è sicuramente minore. Occorre sottolineare inoltre che l'analisi è stata effettuata circa due settimane dopo lo stampaggio, cioè quando del PHB con la medesima quantità di plastificante ancora mostrava la presenza di zone di TBC separate e distinte chiaramente. Questa situazione quindi non si verifica con il PHA.

Analisi TGA

È stata inoltre condotta un'analisi termogravimetrica (TGA). Per termogravimetria si intende la tecnica con cui si misura il peso di una sostanza mentre essa è soggetta al riscaldamento con crescita controllata della temperatura (27) e consente di registrare variazioni in conseguenza delle eventuali decomposizioni che esso subisce in seguito a sviluppo di prodotti gassosi. La termogravimetria pertanto è una tecnica classica che consente un'analisi termica quantitativa di un campione, senza però identificare la natura dei componenti, ma solo misurando quanto peso viene perso dal campione ad una certa temperatura. Da questa analisi si ottengono dei grafici (massa in funzione della

temperatura) detti curve termogravimetriche. L'analisi è stata effettuata con un riscaldamento di 10 °C/min.

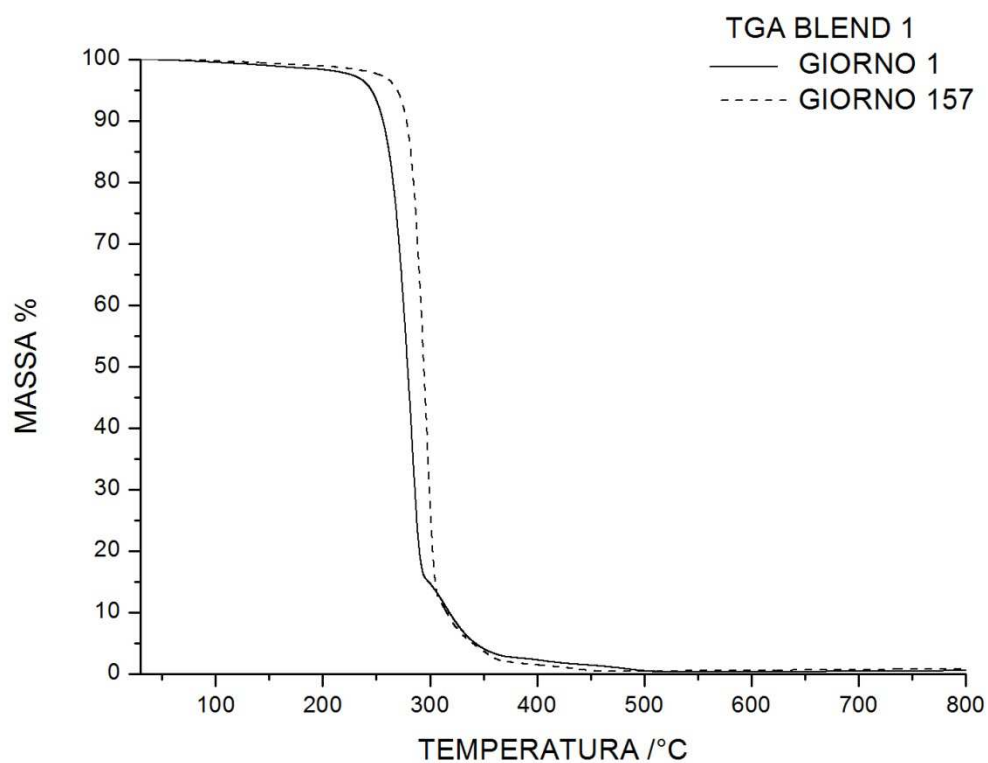


Figura 76. TGA del blend 1 ai giorni 1 e 157.

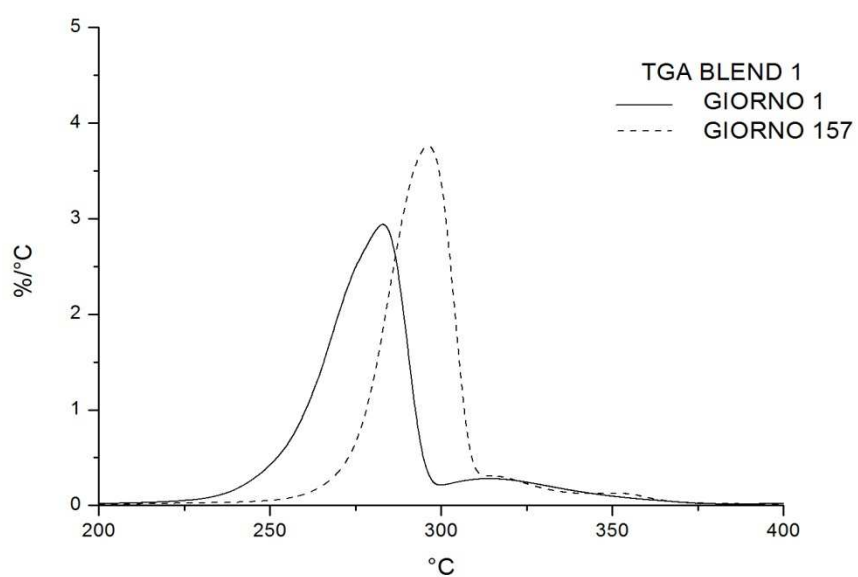


Figura 77. TGA del blend 1 ai giorni 1 e 157.

La figure 76 e 77 mostrano le curve termogravimetriche del blend 1 relative ai giorni 1 e 157.

Tempo (Giorni)	Tonset (°C)	Var (%)	Tmax (°C)	Var (%)
1	268	0	283	0
157	276	2,9850746	296,1	4,6289753

Tabella 36. Variazione nel tempo delle temperature di inizio e massima degradazione per il blend 1.

La tabella 36 mostra maggiormente nel dettaglio le variazioni delle grandezze. Si può facilmente vedere come le temperature di inizio e massima degradazione, subiscano nell'arco di tempo considerato un incremento abbastanza limitato e corrispondente rispettivamente a circa il 3 ed il 4,5 %; con il passare del tempo perciò la degradazione inizia a temperature superiori. Il risultato della temperatura di onset è abbastanza vicino ai 257 °C trovati da Rodrigues, Parra e Lugao (17) che hanno condotto studi con varie formulazioni del PEG 300.

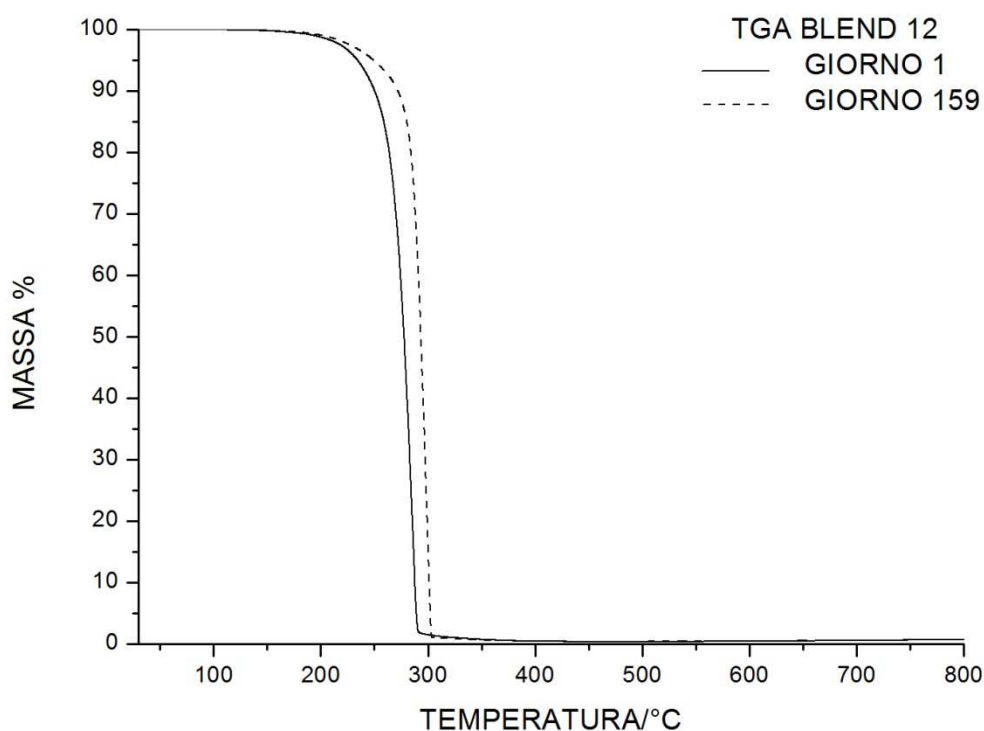


Figura 78. TGA del blend 12 ai giorni 1 e 159.

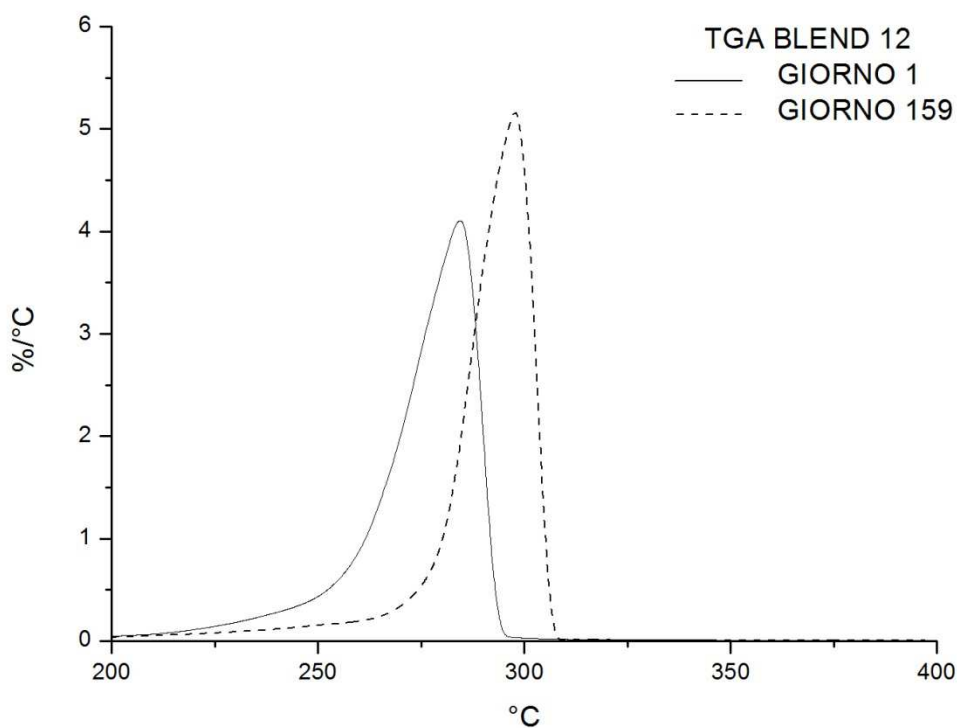


Figura 79. TGA del blend 12 ai giorni 1 e 159.

Tempo (Giorni)	Tonset (°C)	Var (%)	Tmax (°C)	Var (%)
1	259	0	284,5	0
159	278	7,335907	298	4,745167

Tabella 37. Variazione nel tempo delle temperature di inizio e massima degradazione per il blend 12.

L'analisi analoga a quella effettuata per il blend 1 mostra dei risultati simili in quanto si può evidenziare un incremento di tutte le temperature. Le variazioni sono più marcate soprattutto per quanto riguarda la temperatura di inizio degradazione ma il trend è il medesimo.

Facendo un confronto tra le miscele si può notare che il blend 12 possiede una temperatura di onset di partenza inferiore rispetto all'1 ma che poi diventa superiore

dopo circa 6 mesi. Le temperature di massima degradazione del 12 risultano, invece, superiori all'inizio e alla fine.

I risultati sono certamente paragonabili e sostanzialmente confermano le considerazioni derivanti dalle altre analisi: l'aumento della temperatura di degradazione può essere infatti connesso all'aumento della percentuale cristallina riscontrato con il DSC.

5. Conclusioni e sviluppi futuri

I risultati ottenuti hanno raggiunto gli obiettivi che erano stati prefissati in principio. L'aggiunta dei plastificanti ha reso possibile la lavorazione del PHB e ne ha migliorato sensibilmente le caratteristiche meccaniche prospettandone un maggiore impiego. Le variazioni si possono riassumere in:

- incremento dell'allungamento a rottura che aumenta dell'80-100 % per le miscele migliori rispetto al valore del PHB puro;
- diminuzione del modulo elastico e dello sforzo a rottura;
- diminuzione sensibile della temperatura di transizione vetrosa;
- diminuzione della temperatura di fusione, importantissima per ridurre i fenomeni di degradazione delle catene del PHB.

Sono stati riscontrati degli effetti ancora più marcati sulle miscele PHA soprattutto per quanto concerne l'allungamento a rottura.

Sfruttando anche le ottime proprietà barriera, da cui il PHB è caratterizzato, è auspicabile un ampliamento del mercato per ora confinato in applicazioni specifiche (soprattutto campo medico) verso il settore del packaging e alimentare dove attualmente si utilizzano essenzialmente PET e polietilene (LDPE e HDPE).

È stata studiata l'evoluzione delle proprietà meccaniche nel tempo mostrando chiaramente gli effetti del fenomeno dell'invecchiamento e relativamente alla proprietà termiche sono stati ottenuti risultati interessanti associabili verosimilmente all'azione dei plastificanti; i fenomeni di migrazione ed espulsione comportano variazioni chimiche e morfologiche importanti. Relativamente alle miscele migliori è, tuttavia, possibile sostenere che dopo una settimana le proprietà sono sostanzialmente stabilizzate specialmente per quanto riguarda l'allungamento ed il modulo elastico; questo aspetto sembra in un'ottica di produzione su ampia scala positivo.

È chiaro che il grosso ostacolo è costituito dai costi elevati ma è auspicabile una maggiore diffusione del materiale puntando sul miglioramento dell'efficienza della filiera produttiva e sulla possibilità di ottenere maggiori incentivi per la produzione di prodotti maggiormente ecosostenibili rispetto a quelli attualmente impiegati.

Nel progetto OLIPHA erano state definite delle specifiche tecniche, indicate dagli utilizzatori finali dei prodotti da sviluppare nel progetto, che sono riassunte nella tabella 38:

Prodotti	Modulo	Sforzo	Deformazione
Film	250-350 MPa	25-30 MPa	>100 %
Confezioni per cosmetici	1000-3000 MPa	20-30 MPa	2%
Sacchetti	250-350 MPa	25-30 MPa	>100 %

Figura 38. Specifiche tecniche del progetto OLIPHA

Le caratteristiche delle migliori miscele del PHB (blend 1 e 12) sono affini a quelle richieste per i cosmetici; l'allungamento è anche superiore di quello necessario. Per i film e i sacchetti, invece, occorre riferirsi alle miscele del PHA: per i blend 16 e 20 la deformazione arriva a valori largamente superiori al limite minimo del 100 % e il modulo risulta essere circa 0,3 GPa; lo sforzo è, però, inferiore rispetto al valore fissato.

Sono poi presenti altre specifiche e parametri da considerare relative in maniera particolare alle proprietà barriera (soprattutto ad ossigeno e umidità) e la resistenza alla temperatura. proprietà barriera (soprattutto ad ossigeno e umidità) e la resistenza alla temperatura. Comunque le proprietà riportate in letteratura per PHB e PHA soddisfano i requisiti indicati dagli utilizzatori finali.

I risultati ottenuti mostrano altresì le possibilità di un proseguimento del lavoro che può essere indirizzato nel cercare nuove formulazioni o nuove miscele. In questo senso sarebbe da un lato interessante valutare le prestazioni del PHB con l'aggiunta del 5 % di PEG 400, dall'altro lato studiare gli effetti della miscelazione altri polimeri biodegradabili come il PLA o con agenti plastificanti.

Bibliografia

1. <http://www.pardos-marketing.com/hot04.htm>. [Online]
2. http://www.prweb.com/releases/plastics_bioplastics/engineered_plastics/prweb9194821.htm. [Online] 2012.
3. **Valera, M.** Polioidrossialcanoati polimeri del futuro? *Chimica e industria*. 2001.
4. <http://www.businesswire.com/news/home/20110202006538/en/Research-Markets-Global-China-Biodegradable-Plastics-Industry>. [Online]
5. **Reddy, C.S.K., et al.** Polyhydroxyalkanoates: an overview. *Bioresource Technology*. 2003, Vol. 87, pp. 137-146.
6. <http://www.iris.cat/2012/09/olipha-in-sostenibile-cat-we-want-to-turn-a-by-product-into-a-high-added-value-resource/#!prettyPhoto>. [Online]
7. **Sudesh, K., Abe, H. and Doi, Y.** Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyester. *Progress in polymer science*. 2000, Vol. 25, pp. 1503-1555.
8. **de Koning, G.J.M. and Lemstra, P.J.** Crystallization phenomena in bacterial poly[(R)-3-hydroxybutyrate]: Embrittlement and rejuvenation. *Polymer*. 1993, Vol. 34.
9. **Abed, Dobredsov and Sudesh.** Applications of cyanobacteria in biotechnology. *Journal of Applied Microbiology*. 2008.
10. **Vitulli, Cristina.** PROCESSO BIOTECNOLOGICO A CELLULE IMMOBILIZZATE PER LA PRODUZIONE DI ACIDI GRASSI VOLATILI DA ACQUE DI VEGETAZIONE. 2007.
11. *Thermal properties and applications of the low molecular weight polyhydroxybutyrate.* **Hong, Shinn-Gwo, Hsu, Heng-Wei and Ye, Min-Tzung.** 2013, Vol. 111, pp. 1243-1250.
12. **Straube, E., et al.** Development of a biodegradable material based on poly (3-hydroxybutyrate) PHB. 2002.
13. *Improvement of the deformative characteristics of poly-β-hydroxybutyrate by plasticization.* **Bibers, I., Tupureina, V. and Dzene, A.** 1999, Mechanics of Composite Materials, Vol. 35.
14. **El-Hadi, A., et al.** Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends. *Polymer Testing*. 2002, Vol. 21, pp. 665-674.
15. *Influence of poly (ethylene glycol) on the thermal, mechanical, morphological, physical-chemical and biodegradation properties of poly (3-hydroxybutyrate).* **Parra, D.F., et al.** 2006, Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, pp. 1954-1959.
16. **Loo, C.Y. and Sudesh, K.** Biosynthesis and native granule characteristics of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in *Delftia acidovorans*. *Int.J.Biol.Macromol.* 2007, Vol. 40, pp. 466-471.
17. **Hiraishi, T., et al.** Characterization and properties of G4X mutants of *Ralstonia eutropha* PHA synthase for poly(3-hydroxybutyrate) biosynthesis in *Escherichia coli*. *Macromol.* 2005, Vol. 5, pp. 197-206.

18. **Rodrigues, J.A.F., Parra, D.F. and Lugao, A.B.** Crystallization on films of PHB/PEG blend. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2005, Vol. 79, pp. 379-381.
19. **Srubar, W.V., et al.** Characterizing the effects of ambient aging on the mechanical and physical properties of two commercially available bacterial thermoplastics. *Polymer Degradation and Stability*. 2012, Vol. 97, pp. 1922-1929.
20. **Schick, C., Wurm, A. and Mohammed, A.** Formation and disappearance of the rigid amorphous fraction in semicrystalline polymers revealed from frequency dependent heat capacity. *Thermochimica Acta*. 2003, Vol. 396, pp. 119-132.
21. —. Vitrification and devitrification of the rigid amorphous fraction of semicrystalline polymers revealed from frequency-dependent heat capacity. *Colloid Polym Sci*. 2001, Vol. 279, pp. 800-806.
22. **Di Lorenzo, M.L. and Righetti, M.C.** Effect of thermal history on the evolution of crystal and amorphous fraction of poly[(R)-3-hydroxybutyrate] upon storage at ambient temperature. *European Polymer Journal*. 2013, Vol. 49, pp. 510-517.
23. **Silva, L., Tognana, S. and Salgueiro, W.** Miscibility in Crystalline/Amorphous Blends of Poly(3-hydroxybutyrate)/DGEBA. *Polymer Physics*. 2013, Vol. 51, pp. 680-686.
24. **epr-italia**. http://www.epr-italia.com/documents/File_pdf/ESTRUSIONE.pdf. [Online]
25. **Treccani**. <http://www.treccani.it/enciclopedia/polimero/>. [Online]
26. **Ghosh, Indrajit.** *BLENDS OF BIODEGRADABLE THERMOPLASTICS WITH LIGNIN ESTERS*. Blacksburg, VA, U.S.A. : s.n., 1998.
27. http://www.hallstar.com/techdocs/The_Function-Selection_Ester_Plasticizers.pdf. [Online]
28. **Verdonck, Schaap and Thomas.** A discussion of the principles and applications of Modulated Temperature DSC (MTDSC). *International Journal of Pharmaceutics*. 1999, pp. 3-20.
29. <http://www.polymerphysik.uni-rostock.de/publication/theses/pdf/sargsyan.pdf>. [Online]
30. **Silva, L., Tognana, S. and Salgueiro, W.** Miscibility in crystalline/amorphous blend of poly(3-hydroxybutyrate)/DGEBA. 2013, Vol. 51.
31. **Chiellini, E. and Solaro, R.** Biodegradable polymeric materials.
32. <http://microscopia-2alt.blogspot.it/>. [Online]
33. http://www.polymertechnology.it/bacheca/NanocompositeForm/page5/files/Analisi_termica.pdf. [Online]
34. <http://hic.ch.ntu.edu.tw/~ta/TA-DSC-TR-APP.pdf>. [Online]